

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願



(51) 国際特許分類6 C08L 67/00, C08K 3/34, C08J 5/18, A41D 19/00, C05G 3/00, A01G 13/00, G11B 5/80, B32B 27/36, 3/12	A1	(11) 国際公開番号 WO99/63001 (43) 国際公開日 1999年12月9日(09.12.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/02847		(72) 発明者；および (75) 発明者／出願人（米国についてのみ） 仲田幸司(NAKATA, Koji)[JP/JP] 〒671-1234 兵庫県姫路市網干区新在家940 Hyogo, (JP) 石川雅博(ISHIKAWA, Masahiro)[JP/JP]
(22) 国際出願日 1999年5月28日(28.05.99)		〒270-0035 千葉県松戸市新松戸南1丁-323 Chiba, (JP) 消水邦雄(SHIMIZU, Kunio)[JP/JP]
(30) 優先権データ 特願平10/165932 特願平10/176646 特願平10/176647 特願平10/176648 特願平10/199718 特願平10/251676 特願平10/278909 特願平10/314490 特願平11/1845 特願平11/26779 特願平11/42739 特願平11/59507	JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP JP	特願平10/176647 1998年5月30日(30.05.98) 1998年6月9日(09.06.98) 1998年6月9日(09.06.98) 1998年6月9日(09.06.98) 1998年6月30日(30.06.98) 1998年9月4日(04.09.98) 1998年9月30日(30.09.98) 1998年11月5日(05.11.98) 1999年1月7日(07.01.99) 1999年2月3日(03.02.99) 1999年2月22日(22.02.99) 1999年3月5日(05.03.99)
(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について） ダイセル化学工業株式会社 (DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP] 〒590-0905 大阪府堺市鉄砲町1番地 Osaka, (JP)		(74) 代理人 弁理士 三浦良和(MIURA, Yoshikazu) 〒101-0032 東京都千代田区岩本町2丁目5番12号 サカエビル Tokyo, (JP)
		(81) 指定国 US, 欧州特許 (BE, DE, IT) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: BIODEGRADABLE POLYESTER RESIN COMPOSITION, BIODISINTEGRABLE RESIN COMPOSITION, AND MOLDED OBJECTS OF THESE		
(54) 発明の名称 生分解性ポリエステル樹脂組成物及び生崩壊性樹脂組成物、それらの成形物		
(57) Abstract A polyester resin composition which consists mainly of an aliphatic polyester resin, a polycaprolactone, and polymers obtained by cross-linking these polymers with, e.g., irradiation, and combines satisfactory mechanical properties with processability and biodegradability; and a laminate. Applications thereof include a disposable glove, stake, plant-protecting material, packaging tape, pressure-sensitive adhesive tape, magnetic card, agricultural film, closed-cell cushioning sheet, coated fertilizer, coated agricultural chemical, and microcapsules for carbonless copy paper.		<p>c 活性汚泥による生分解性評価</p> <p>a ... DEGREE OF DEGRADATION (%) b ... TIME (DAY) c ... EVALUATION OF BIODEGRADABILITY BY ACTIVE SLUDGE</p>

(57)要約

本発明は、脂肪族ポリエステル樹脂、ポリカプロラクトン並びにそれらの放射線処理等による架橋物を主体とした、良好な機械特性、加工性及び生分解性を兼ね備えるポリエステル樹脂組成物及び積層体に関する。用途としては、使い捨て手袋、杭、植物保護資材、包装テープ、粘着テープ、磁気カード、農業用フィルム、独立気泡緩衝シート、コーティング肥料、コーティング農薬、ノーカーボン紙用マイクロカプセル等を開示する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルベニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レソト	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BE ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スウェーデン
BF ブルガリア・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BJ ベナン	GN ギニア	MD モルドバ	TJ タジキスタン
BR ブラジル	GW ギニア・ビサオ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BY ベラルーシ	GR ギリシャ	MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダッド・トバゴ
CG コンゴー	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CM カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CN 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴィエトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CU キューバ	JP 日本	NO ノルウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュー・ジーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

## 明細書

## 生分解性ポリエステル樹脂組成物及び生崩壊性樹脂組成物、それらの成形物

## 技術の分野

本発明の[I]は、比較的生分解性の高くない脂肪族ポリエステル樹脂やウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂及び無機添加剤を含みながら、これら自体よりも生分解性にも優れており、且つ真空成形、ブロー成形又はインフレーション成形時にドローダウンしにくい生分解性ポリエステル樹脂組成物に関する。

本発明の[II]は、比較的生分解性の高くない脂肪族ポリエステル樹脂やウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂を含みながら、これら自体よりも生分解性にも優れたポリエステル樹脂組成物のフィルム、及び該フィルムから得られた生分解性使い捨て手袋に関する。

本発明の[III]は、比較的生分解性の高くない脂肪族ポリエステル樹脂やウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂を含みながら、これら自体よりも生分解性にも優れたポリエステル樹脂組成物を成形してなる生分解性杭、及び内部に肥料及び／又は薬品を含む生分解性杭に関する。

本発明の[IV]は、比較的生分解性の高くない脂肪族ポリエステル樹脂やウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂を含みながら、これら自体よりも生分解性にも優れたポリエステル樹脂組成物をネット又はシートに成形してなる植物保護資材に関する。

本発明の[V]は、ラクトン樹脂単独、又は該ラクトン樹脂と他の生分解性樹脂及び／又は樹脂添加剤からなるラクトン含有樹脂組成物を成形してなり、分解性、成形性、機械的特性に優れ、包装・梱包用テープ、粘着テープ等に使用される生分解性テープに関する。

本発明の[VI]は、プリペイドカードや入場券などの使い切りタイプに用いられるカードに関する。さらに詳しくは、樹脂成分としてポリ乳酸系樹脂、脂肪族ポリエステル樹脂およびポリカプロラクトン系樹脂を使用し、これに充填剤を添加してなる樹脂組成物をカード基材に使用して、生分解性に優れ、機械読み取りに

伴う耐折り曲げ性、剛度等のゲート特性を備えたカードに関する。

本発明の[VII]は、脂肪族ポリエステル樹脂単独又はラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂からなる生分解性樹脂層と紙等のシート状物からなる生分解性積層体に関するものである。

本発明の[VIII]は、少なくとも2種類の異なる生分解性樹脂層が積層されてなる生分解性積層フィルム、及びそれを使用した農業用生分解性フィルムに関する。

本発明の[IX]は、比較的生分解性の高くない脂肪族ポリエステル樹脂やウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂を含みながら、これら自体よりも生分解性にも優れたポリエステル樹脂組成物からなる層(A)、及び特定の放射線照射処理されたラクトン樹脂単独、もしくは該ラクトン樹脂と他の生分解性樹脂又は樹脂添加剤からなるラクトン樹脂含有組成物からなる層(B)からなる多層フィルムまたはシートに関する。

本発明の[X]は、特定のメルトフローレート及びメルトテンションを有する脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンとの組成物からなり、厚さ5~25μmの薄手の生分解性フィルムに関する。

本発明の[XI]は、生分解性の独立気泡緩衝シートに関するものであり、さらに詳しくは、放射線処理したポリカプロラクトンを含む生分解性収縮フィルムを使用した多数の独立気泡を有する独立気泡緩衝シートに関するものである。

本発明の[XII]は、放射線照射ポリカプロラクトンを含む分解性被膜で被覆された粒状品、特に分解性被膜を有し、保存安定性に優れたコーティング肥料、コーティング農薬又はノーカーボン紙用マイクロカプセルに関する。

本発明の[XIII]は、生分解性のポリラクトンを含む分解性被膜で被覆された粒状肥料に関する。

本発明の[XIV]は、特定組成のラクトン樹脂、脂肪族ポリエステル樹脂、脂肪酸アミド及び高衝撃強度の熱可塑性樹脂よりなり、さらに必要に応じて液状滑剤、微粉末シリカ、及びタルクを添加してなる生崩壊性樹脂組成物に関する。

## 背景技術

従来、ポリオレフィン等のプラスチックは、安定性、耐久性のあることが特徴

であり、使い捨て手袋、杭、植物保護資材、包装材、包装・梱包用テープ、バンド（本発明ではバンドもテープという）類、粘着テープ基材、ラベル、その他各種産業資材用テープ、建築資材、自動車、その他様々な分野に使用され、大量消費されている。それらの使用後の廃棄処分方法としては、焼却処分や、埋め立て処分が挙げられるが、ポリオレフィンやポリ塩化ビニル等の難分解性の樹脂は、焼却の際には高発熱量による焼却炉の損傷や、有害性廃ガスの発生が問題となり、一方、埋め立て処分の場合は、環境中にいつまでも残留することによる環境汚染が問題になっている。

そこで、近年、天然素材系のバイオセルロースや澱粉主体のプラスチック、低置換度セルロース系エステル、微生物による天然脂肪族ポリエステル、化学合成による脂肪族ポリエステル樹脂等が、生分解性樹脂として、その製法、用途等と共に検討されている。これらの内、加工性、コスト、機械特性、耐水性等の点で比較的バランスがとれていて、様々な用途に使いやすい樹脂として注目されているものに、化学合成又は微生物の產生する脂肪族ポリエステル樹脂がある。

ここに生分解性樹脂とは、材料としての使用時には汎用のプラスチックスとほぼ同等の物性を持つが、廃棄後、土上、土壤中、堆肥中、活性汚泥中、水中等の自然環境下においては速やかにバクテリアやカビ等の微生物により生化学的に、又は温度、湿度、光等の自然条件により、分解、資化される高分子をいい、微細に分解され、ものによっては最終的には二酸化炭素と水になる。

既に市場に出回っている生分解性ポリエステル樹脂は、特開平8-029989号、特開平9-194700号公報等に記載されているが、現行の汎用樹脂と比較すると機械物性の面で不十分である。

脂肪族ポリエステル樹脂は、 $\alpha$ ,  $\omega$ -2官能脂肪族アルコールと、 $\alpha$ ,  $\omega$ -2官能脂肪族ジカルボン酸の重縮合反応、またはそれらのジカルボン酸のジエステルとのエステル交換反応で得られるポリエステル樹脂で代表されるが、一般的に融点が低く、従来のポリオレフィンの代替としては使用できるものではない。ところが、ある種のポリエステル樹脂は融点が100℃以上で、熱可塑性を有することが知られており、合成検討が行われてきた。すなわち、コハク酸と1,4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、コハク酸とエチレングリコール

から得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とネオペンチルグリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸と1, 4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂等がそれらに相当する。このうち、シュウ酸から得られるポリエステル樹脂は特に熱安定性が悪く、高分子量に至らないが、コハク酸から得られるポリエステル樹脂は熱安定性が比較的良好であり、合成の工夫が行われてきた。しかし、これらコハク酸系の脂肪族ポリエステル樹脂であっても、一般的な装置を用いて重縮合する場合、高分子量に至らない場合には実用的な機械強度を有する樹脂は得られにくい。

また、これらコハク酸系の脂肪族ポリエステル樹脂で、高分子量にするには、経済的ではないが、高分子量にしたものでも生分解性は十分ではない。

そこで、ポリエステル樹脂の分子末端水酸基をポリイソシアネート等を用いてウレタン結合により高分子量化することが行われている。ここで用いるポリイソシアネートは芳香族系よりも脂肪族系の方が生分解性に優れた性質を示すことから、ヘキサメチレンジイソシアネート等がしばしば用いられる。

このようにして、低分子量の脂肪族ポリエステル樹脂を高分子量化し、機械特性を確保して、射出成形、ブロー成形、繊維化、フィルム化等の加工に対応させているのが現状である。

ところが、これら脂肪族ポリエステル樹脂であっても結晶性が高かったり、前記のようにウレタン結合を樹脂分子内に導入した場合、微生物による生分解性が通常低下する。このことは、樹脂の非晶部分から生分解が進み、結晶部分は分解しにくく、残りやすいことが知られていること、またポリオールとして生分解性に優れるポリカプロラクトンポリオールを用いても、ポリイソシアネートにヘキサメチレンジイソシアネートを用いたカプロラクトン系のポリウレタンの生分解性は、J I S K 6 9 5 0 で規定されている活性汚泥中の分解試験で評価すると、殆ど分解が認められないという結果になることからも明かである。このような傾向は、比較的低密度のウレタン結合含有樹脂においても認められることから、本来生分解性のあるポリエステル樹脂も高分子量化のために含まれることとなる数重量%程度の少量のウレタン結合の存在により、生分解性が低下する原因にな

っていることが多い。事実、数平均分子量10,000程度のコハク酸系のポリエステル樹脂の分子末端水酸基をポリイソシアネートを用いて4~5個つないで数平均分子量40,000~50,000に高分子量化したポリエステル樹脂をJIS K6950で規定されている活性汚泥中の分解試験で評価すると、難分解性という評価結果になる。

一方、ポリカプロラクトン等のラクトン樹脂は生分解性樹脂であり、環境に優しい樹脂でありながら、融点が、例えばポリカプロラクトンでは60℃程度と比較的低いため、フィルム又はシート成形性、高温下での実用性の点で限界があり、直ちにフィルム又はシートとして使用できるものではなかった。

単一の脂肪族ポリエステル樹脂では、それを効率よく分解する菌が存在する環境で生分解性を示すが、より分解性の良好なポリカプロラクトンを配合・混練することにより、混練した樹脂を分解する菌が環境中に存在する確率が上がること、更に一旦分解が始まると、表面積が広がり、表面が親水性になり、菌が生育しやすくなる環境ができるなど等の理由により、単一の樹脂の場合より、分解性が向上している。

このために、特開平9-67513号公報には、それ自体では比較的生分解性の高くない脂肪族ポリエステル樹脂や少量のウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂の生分解性を改善するために、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトンを1~200重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物が開示されている。

これらの生分解性材料を使用して多層フィルム・シートを成形する場合に、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトンを1~200重量部を配合した生分解性ポリエステル樹脂の層はフィルムのMD方向（引っ張り、巻き取り方向）の強度はあるが、TD方向（MDと直角方向）の強度が十分でないと言う問題がある。また、このような樹脂を使用して真空成形、ブロー成形、インフレーション成形等を行うと、成形中に溶融した樹脂がドローダウンするという問題があった。

従来、使い捨て手袋としてはポリオレフィン等のプラスチック製のものが使用されているが、従来の樹脂の代りに、前記生分解性樹脂を使用しても、上記成形

上の問題のために、生分解性の良好な使い捨て手袋は得られない。

また、使い捨て手袋としては、生分解性の他に吸湿性が要望されたり、静電気による塵の付着が少ないものが要望されている。

従来、杭としてはポリオレフィンやポリ塩化ビニル等のプラスチック製のものが使用されているが、従来の樹脂の代りに、前記生分解性樹脂を使用しても、上記成形上の問題のために、生分解性の良好な杭は得られない。

従来、植物保護資材としてはウサギ、鹿、牛、キリン等の草食動物により植物の樹皮、枝、葉等を噛られることを防ぐために、ブリキ板や金網やプラスチック製の板あるいはネットが使用されている。金属製の板または網は重い、錆びる、高価等の問題がある。プラスチック製のものは軽量、不錆、安価等のメリットとがあり、従来からポリオレフィン、ポリ塩化ビニル等を材料にしたもののが使用されれている。しかし、従来の樹脂の代りに、前記生分解性樹脂を使用しても、生分解性の良好な植物保護資材は得られない。

従来、紙を使用した包装材料やテープ等には、紙そのものや紙にポリオレフィン樹脂等の合成樹脂フィルムがラミネートされたものが使用されている。しかし、紙等単独では水分に弱いので、使用範囲に限界がある。ポリオレフィンのような合成樹脂から製造されたフィルムは、廃棄する際、前記のような問題を生じている。

生分解性樹脂としては上記諸要求を満足させるために、特定のポリエステル系生分解性樹脂の他、澱粉-EVOH（エチレン-ビニルアルコール共重合体）系樹脂、EVOH系樹脂-脂肪族ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂-ポリオレフィン系樹脂等、ブレンド系の樹脂組成物が知られており、これらの樹脂又は樹脂組成物はフィルム等各種の形状に成形されて実用に供されているが、生分解性積層体として要求される物性、廃棄後に要求される生化学的分解性等の他、フィルム等の製造時に要求される成形性、紙に対するラミネート性、ラミネート紙の性能等の諸点においてバランスの採れた、優れたものは未だ提案されていない。

特開平8-188706号公報には、生分解性樹脂であるポリカプロラクトン（以下、PCLと略称することがある。）80～100重量%と、生物によって

産出される生分解性直鎖状ポリエステル系樹脂20～0重量%との混合物100重量部に対して滑剤0.3～0.8重量部を配合してなる組成物を成形して得られた生分解性プラスチックフィルムが開示されているが、フィルム成形時の機械的強度に問題があり、フィルムを量産することは困難であるばかりか、該フィルムは生ゴミと共にコンポスト化装置に投入してもフィルムの生化学的分解に100日もかかるので、分解速度は十分速いとは言えない。

従来、汎用性樹脂を使用した多層フィルムは種々の分野で使用されており、また最近では、ポリ乳酸製のフィルム、ポリコハク酸・エチレングリコールポリエステル製のフィルム、ポリカプロラクトン製のフィルム等の生分解性樹脂製のフィルムがそれぞれ市販されているが、それらのフィルムの引裂強度は十分ではない。

従来、被膜で被覆された粒状品としては、徐放性、緩効性、遅効性等の肥料、農薬、医薬、香料等、又はノーカーボン紙用マイクロカプセルが知られている。緩効性肥料は、作物の生育に応じて肥効を発現させようとする目的で、種々の肥効調節型の肥料が開発されている。特に粒状品の表面を皮覆材で覆った緩効性肥料は、数多く開示され、かつ市販されている。特公平7-505号公報、米国特許第3295950号、特公昭40-28927号、特公昭44-28457号公報、英国特許第815829号、特公昭37-15832号、特公昭42-13681号公報等で、種々の肥効調節型の肥料が提案されている。しかしながらこれらの肥効調節型の肥料は、いずれも肥料成分の溶出速度を調節することが困難であることが教示されている。

このため、水田や畑等に施肥する回数が何回にもなるという問題がある。

これらに対し、特公昭60-21952号および特公昭60-3040号公報では、ポリオレフィンを主成分とした皮膜材が用いられ、粒状品の表面を被覆する際、粒状品に被膜材料の溶液を噴霧すると同時に、熱風流で乾燥することによる被膜形成方法が開示されている。この技術の特徴として、粒状品の溶出速度を調節することが可能なことが教示されており、かつ粒状品の表面に被膜を形成する上記の方法は広く実用に供されている。

更に、特公昭60-3040号、特開昭55-1672号公報等では、タルク

等の無機粉体やイオウをポリオレフィン系樹脂等の被膜中に分散させることにより、溶出コントロール機能を維持し、併せて溶出後の残留被膜の崩壊や分解が促進されることが示されている。

しかしながらポリオレフィン系樹脂等を使用した場合には、相当期間被膜が残存し、水田では浮いて残るという問題がある。

従来から提案されているこれらの粒状品では、被膜は、崩壊・分解を起こさず、又崩壊しても分解しないで土壤中に残留し、作物の生育、土壤環境や田畠周辺の用水・河川等に公害を引き起こす等の危険がある。この様な理由から、被膜が分解性を有し、肥効期間が調節可能な粒状品が強く望まれている。

この様な分解性被膜において、分解性とは、光や酸素、微生物等により分解することを意味し、特に従来の被覆された粒状品においては、肥料成分の溶出速度を調節することは困難であり、肥効期間が天候・土壤等の環境に影響を受け易い等の欠点が有った。また肥料成分溶出後の被膜が、分解されず長期にわたり土壤中に残留することが指摘されている。

また、生分解性樹脂の応用も数多く試みられ、例えば特開平7-33576号公報にはポリカプロラクトン、ポリ乳酸、或いは、脂肪族ポリエステル化合物とセルロース誘導体、低分子量のポリエチレン、パラフィン等との組合せが記載されている。

しかしながら、この場合に、用いられるポリカプロラクトンの融点が60℃であり、耐熱性、引張強度が不十分であり、フィルム等包装材への応用に限界があり、また成形品の輸送や貯蔵時にブロッキングを起こすことがある。また、ポリ乳酸や脂肪族ポリエステルは溶剤に対する溶解度が小さいため、実用上困難を伴う等、未だ十分満足なものは見当たらない。また、前記特公平7-505号公報にも、同様にポリカプロラクトンの被覆された粒状品が開示されているが、これらの生分解性樹脂は透湿性が高く、粒状肥料保管中においてブロッキングを起したりする問題があり、被覆粒状肥料として充分よいものが見当たらない。

また、コーティング肥料の他にコーティング農薬等についても、知られているが、同様の問題がある。

従来、一般に生分解性樹脂（生分解性プラスチックとも言う。）と呼ばれるも

のは、生分解性を付与するために機械強度が犠牲になっているものが多く、生崩壊性で機械物性、特に衝撃強度を大きい樹脂が望まれている。

シート状緩衝材料として使用されている独立気泡緩衝シートは、フィルムの表面に小さなドーム状の凸部を多数有するエンボスフィルムと平面状のベースフィルムを貼り合わせて、多数の凸部がそれぞれ独立の気泡を形成する緩衝シートである。

凸部の形状、大きさ、数（密度）、間隔等の種々のものがあり、物品の梱包、食品等の包装、さらにはコンクリートの型枠の内側に固定してタイル壁等の下地の施工に用いる等、広く用いられている。

上記シートには上述の生分解性樹脂が使用できるが、多層フィルムを成形する場合に、上記のように脂肪族ポリエステル樹脂に対してポリカプロラクトンを配合した生分解性ポリエステル樹脂の層はフィルムのMD方向の強度はあるが、TD方向の強度が十分でないと言う問題がある。

一方、ポリカプロラクトン（PCL）は、結晶性の樹脂であり、融点が60℃と比較的低く、耐熱性、引張強度が不十分であり、フィルム等包装材への応用に限界がある。このため、PCLを放射線処理して、橋かけ等による改質が検討されている。

工業的に広く使用されている放射線としては、コバルト60からの $\gamma$ 線と加速器からの電子線がある。しかし、放射線橋かけは高分子材料の非結晶領域を中心にして起こるため、PCLをそのまま、室温付近で照射処理には例えば200kGyといった大線量を要し、しかもゲル分率が高くなりやすく、逆に、融点近傍での処理では多数のボイドが発生して強度を低下させる傾向を有する。

従って、従来行われてきた放射線処理条件の踏襲では、例えばPCLの橋かけ処理をしても、実用的材料は得られない。

従来、特開平8-39745号公報にも記載されているように、現在、カードには身分を証明するIDカード、会員カードや金銭的価値を有するキャッシュカード、クレジットカード、プリペイドカード、定期券、通行券など幅広い分野で利用されている。とくにカードで最も利用数が増加しているものとして、一定単位の金額を予め支払い、その金額分の価値情報を記録した、いわゆるプリペイド

カード（前払いカード）がある。このカードには読み取り・書き込み装置を介して価値情報、識別情報が、カード基材に印字または印刷表示した絵柄・文字情報として、またカード基材上に設けられた磁気記録部または光学記録部に機械読み取り情報として記録されるため、この読み取り・書き込み装置で使用できるようゲート特性と呼ばれる機械特性、例えば耐久性、耐折り曲げ性、剛度などが要求されている。このような条件を満たし、かつ製造が容易な素材として、一般的に、プリペイドカード等は、主にポリエチレンテレフタレート（P E T）樹脂等のプラスチック、すなわち機械特性のみを満たす樹脂をカード基材として利用している。

さらに、一般的なカード用の基材として、ポリ塩化ビニル樹脂が用いられている。カードは通常、利用者に販売若しくは貸与された後は、利用者がそのカード使い終われば廃棄されるものである。

そして上述の素材のプラスチックカードは、その使用後の処理を、現在のところ焼却または廃棄物として埋め立て等によって処分されている。しかしプラスチック廃棄物は、ポリ塩化ビニル樹脂などの焼却による燃焼温度の高熱化による焼却炉の耐久性の問題、燃焼ガスなどの公害問題を有しており、焼却の影響の少ない前者の材質（P E T）との分別も完全に行うことは不可能である。また廃棄物の埋め立てでは、埋め立て地において分解することなく原形のまま存在するため、半永久的にゴミとして残り、自然環境への影響が問題となっている。いずれにしても使用後の廃棄の問題が存在している。

そこで、天然素材系のバイオセルロースや澱粉主体のプラスチック、低置換度セルロース系エステル、微生物の合成するポリエステル、脂肪族のポリエステル樹脂等が生分解性のあるプラスチックとして各種の用途等が検討されており、カード材料としても検討されている。

また、ポリ（ε-カプロラクトン）の生分解性に関して、シーエムシー（株）社発行実用・生分解性プラスチック（42頁、1992）には下記のように記載されている。すなわち、（i）1972年、P o t t s らは高分子量ポリ（ε-カプロラクトン）（分子量30,000）を土壌埋設すると、1年間で消失することを見いだした（Am. Chem. Soc. Polymer Preprints, 13, 629(1972)）。（ii）

i) 1976年、常盤らは土壤から分離した *Penicillium* SP. 26-1 が分子量 25,000 のポリ(ε-カプロラクトン)を完全に分解することを報告した (J. Ferment Technol., 54, 603 (1976))。 (iii) 1975年、Diamond らはポリ(ε-カプロラクトン)フィルムが *Aspergillus* や土壤中で分解することを報告した (Int. Biodestr. Bull., 11, 127 (1975))。 (iv) 生分解性プラスチック研究会の土壤埋設および水中浸漬によるフィールドテストの結果によれば、ポリ(ε-カプロラクトン)は、多くの場所で 6 ヶ月後からサンプルが消失し、1 年後には、ほとんどの場所でサンプルは消失した (生分解性プラスチック研究会・技術委員会; 未発表データー)。

しかし、ポリ(ε-カプロラクトン)は高韌性、高生分解性であるが低融点、低耐熱である。

生分解性脂肪族ポリエステル樹脂の中でも、ポリ乳酸は高剛性であるが低韌性、低生分解性であり、ポリ(ε-カプロラクトン)（ポリカプロラクトンと略称する）は高韌性、高生分解性であるが低融点、低耐熱である。さらに、ポリ乳酸とポリカプロラクトンの相溶性が悪く、混合して得られたものは低韌性である。

さらに特開昭 57-150393 号公報、特開昭 59-220192 号公報、特開昭 51-93991 号公報、特開昭 63-260912 号公報、特開昭 57-150393 号公報に記載されるように、光または地中など自然環境下で分解可能なプラスチックが開発され、とくに使い捨て型の商品パッケージに用いられ、現在では一部が商品化されている。カードの分野では、特開平 5-42786 号や特開平 5-85088 号において、カード基材に生分解性或いは光分解性のプラスチックを用いることが述べられている。

また従来から紙をカード基材として採用したカードが利用されており、とくに紙は焼却や埋め立てなどの廃棄が簡単であり、しかも製造コスト安価であることから、上記した近年議論されているゴミなど環境問題の解決に最適なカード材料と見られている。

しかしながら、紙をカード基材として用いた場合に耐久性、耐折り曲げ性、耐水性、耐薬品性、防水性、表面平滑性、光沢性、加工性等のカードとしての適性を考慮すると、全ての点で機能が劣るため、紙の単独での使用は、通行券や入場

券、乗車券など一時的な利用のみに限定され、一定期間使用される上述したプリペイドカードには不向きである。この場合には紙基材にポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、P E T等の合成樹脂やアルミニウム箔などプラスチック以外の外層を保護層として積層することが考えられるが、これらは廃棄性に優れず、上記したプラスチックカードと大差がない欠点を有する。

また特開平7-9788号公報には、生分解性樹脂層を紙基材の片面または両面に設け、従来のプラスチックカードとしての特性と優れた廃棄性を有するカードが記載されている。

上記の問題の改善を目的とした生分解性樹脂層を紙基材の片面または両面に設けてなるカードは、通常の使用では問題ないが、異常な環境、例えば洗濯など水に晒された場合、カードの端面から水分が染み込み、カードのカール・伸縮・エッジ部のめくれ等を生じることがあり、カードが損傷し易く、また前記カールやめくれにより読み取り・書き込み装置に使うと、カードの搬送路などに引っかかるなどの問題を有していた。

またカード基材そのものを分解性を有するプラスチックで構成するようにしたカードは、そのプラスチックの機能により、廃棄後徐々に分解されていくものである。ところが、このカードはカード自体が有する利便性及びカード製造上の問題を考慮して作成されるものであり、分解性を有するプラスチックを単にカード基材として用いた場合、耐折り曲げ性、剛度という機械特性を有しているとは言えず、またカードの強度や使い易さから一定の厚みとする必要があるため、一体形成した時に、カード面の反りの発生や厚さの分だけ分解性を有するプラスチックを使用されるので、分解に時間がかかる。さらに分解性を有するプラスチックが高価であるため、カード自体も高価格となってしまう問題を有する。

このような問題に対して、前記特開平8-39745号公報には、機械読み取り・書き込みにおいて要求される剛度等のゲート特性を有するとともに、カード構成樹脂全体が分解性を有するカードが開示されている。

しかし、得られるカードの硬度や寸法安定性が不充分であり、情報記録層の機材への印刷適性も必ずしも良くなく、さらに生分解性の一層の向上が要求されている。

上記のような実状に鑑みて、各発明の目的を以下に示す。

本発明 [I] の目的は、それ自体では比較的生分解性の高くない脂肪族ポリエスチル樹脂や少量のウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂（以下、特に区別しない限り、両者を単に「脂肪族ポリエステル樹脂」と称する。）の生分解性を改善し、且つ真空成形、ブロー成形又はインフレーション成形時にドローダウンしにくい生分解性ポリエステル樹脂組成物を提供することである。

また、本発明 [II] の目的は、生分解性の改善された樹脂製使い捨て手袋、さらには吸湿性があり、静電気による塵の付着が少ない生分解性使い捨て手袋を提供することである。

また、本発明 [III] の目的は、生分解性の改善された樹脂製の杭、及び農業用、土木用又は建築用に使用される生分解性杭、それらを利用して農作業の改善された生分解性杭を提供することである。

また、本発明 [IV] の目的は、動物による食害を防ぐための、生分解性の改善された樹脂製植物保護資材を提供することである。

また、本発明 [V] の目的は、ラクトン樹脂を使用した分解性、成形性、機械的特性に優れた樹脂または樹脂組成物を成形して得られた生分解性テープ、それを使用した包装・梱包用テープ、粘着テープを提供することである。

また、本発明 [VI] の目的は、ポリ乳酸の高剛性とポリカプロラクトンの高韌性、高生分解性の長所を利用して、生分解性を有すると共に、カード基材が耐久性、剛度、成形加工性、機械強度、硬さ、衝撃強度、寸法安定性、耐折り曲げ性等の機械特性を保持し、これにより読み取り・書き込み装置での機械読み取り・書き込みのためのゲート特性を示す該基材上に磁気記録層および／または感熱記録層を設けたカードを提供することである。

また、本発明 [VII] の目的は、フィルム自体の成形性が良好で、紙とのラミネート性が良く、得られた積層体が水による紙等の強度の低下防ぎ、包装材料等としてヒートシール性が良好で、生分解性に優れた生分解性積層体を提供することである。

また、本発明 [VIII] の目的は、生分解性に優れ、フィルム自体の成形性が良好

で、層間の接着強度（積層性）が強く、得られた積層フィルムの引裂強度が向上した生分解性積層フィルム及びそれを使用した農業用生分解性フィルムを提供することである。

また、本発明 [IX] の目的は、成形性がよく強度等に優れ、生分解速度の速い生分解性多層フィルム・シートを提供することである。

また、本発明 [X] の目的は、連続成形性がよく、強度等に優れ、生分解速度の速い、厚さが 5 ~ 25 μm の薄手の生分解性フィルムを提供することである。

また、本発明 [XI] の目的は、成形性がよく強度等に優れ、生分解速度の速い独立気泡緩衝シートを提供することである。

また、本発明 [XII] の目的は、自然環境下に放置されても分解して残留せず、保存安定性に優れたコーティング肥料、コーティング農薬又はノーカーボン紙用マイクロカプセルのような分解性被膜を有する粒状品を提供することである。

また、本発明 [XIII] の目的は、生分解性で、透湿性が低く、粒状肥料使用後の被覆による残存樹脂が水田で浮いたりしない被覆粒状肥料を提供することである。

また、本発明 [XIV] の目的は、生崩壊性で、機械物性、特に衝撃強度を大きく向上させた生崩壊性樹脂組成物を提供することである。

#### 発明の開示

本発明者等は、銳意研究を重ねた結果、下記のことを見いだし本各発明を完成させるに至った。

本発明者等は、それ自体では比較的生分解性の高くなかった脂肪族ポリエステル樹脂やウレタン結合を含み生分解性が低くなったポリエステル樹脂に対し、より生分解性が高いポリカプロラクトンを配合し、混練することにより、生分解性が著しく向上することを見い出した。

すなわち、混練樹脂組成物を構成する生分解性の低いポリエステル樹脂の単独での分解率と含有比率、生分解性の高いポリカプロラクトン単独での分解率と含有比率から期待される分解率よりも高分解率が得られることを見い出した。またポリカプロラクトンは融点が 60 ℃ と低いので、これを混練することで樹脂組成物全体の融点が低くなることが通常考えられるが、実用上問題ない融点低下の範

囲に納まる比較的少量のポリカプロラクトンの配合・添加により、それ自体では比較的生分解性の高くない脂肪族ポリエステル樹脂やウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂の生分解性を著しく改善出来ることを見い出した。

本発明者等は、例えば脂肪族イソシアネートで高分子量化した脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトンを1～200重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂にタルクのような無機充填材を特定量添加することにより、真空成形、ブロー成形、又はインフレーション成形時にドローダウンしにくい生分解性ポリエステル樹脂組成物が得られることを見いだし本発明[I]を完成させた。

また、このような混練樹脂組成物を使用すると成形中に樹脂がドローダウンせずにフィルムが容易に成形できること、フィルムを重ね合わせてヒートシールすると共に不要部分を切断することにより生分解性が著しく改善され、また吸湿性があるので手に馴染みやすく、塵が付きにくい使い捨て手袋が得られること、該使い捨て手袋が園芸用、食品加工・取り扱い用、医療機器取り扱い用、クリーンルーム内作業用等に適することを見いだし本発明[II]を完成するに至った。

また、このような混練樹脂組成物を杭に加工すること、杭内部に肥料／及び薬品を含ませることにより、杭から肥料及び／又は薬品が緩やかに土中に供給されること、使用期間後杭が生分解されること、タルク配合杭は杭を地面に打ち込みやすいことさらに生分解性が向上することを見出し、本発明[III]を完成するに至った。

また、このような混練樹脂組成物を植物保護資材に成形して、木の幹等に巻き付けることにより食害が防げること、使用後は容易に分解して植物の生育に妨げにならないこと、タルク配合によりさらに生分解性が向上することを見出し、本発明[IV]を完成するに至った。

また、ポリカプロラクトンを代表例とするラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂に、滑剤、可塑剤、熱安定剤等を添加することにより、フィルムの成形性、フィルム物性、廃棄後の生分解性等の点においてバランスの取れた生分解性データが得られることを見出し、本発明[V]を完成するに至った。

また、カードとしての物性をより向上させるために銳意検討したところ、ポリ

乳酸系樹脂とポリカプロラクトン系樹脂に相溶化剤として脂肪族ポリエステル樹脂を使用することにより、生分解性樹脂組成物がカード基材として、優れていることを見い出し、本発明 [VI] を完成させるに至った。

また、特定の脂肪族ポリエステル樹脂単独又は該脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンを使用してフィルムを製造し、該フィルムと紙を熱・圧ラミネートすることにより、フィルムの成形性、フィルム物性、廃棄後の生分解性等の点においてバランスの取れた生分解性積層体が得られることを見出し、本発明 [VII] を完成するに至った。

また、ポリカプロラクトン樹脂層の両側にポリブチレンサクシネート樹脂層からなる積層フィルムを共押出により製造することにより、積層フィルムと同じ厚みのポリカプロラクトン樹脂のみからなる単層フィルム、及びポリブチレンサクシネート樹脂のみからなる単層フィルムのいずれよりも、引裂強度が向上し、積層性がよく、また生分解性がよい積層フィルムが得られることを見出し、本発明 [VIII] を完成するに至った。

また、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトンを1～200重量部を配合した生分解性ポリエステル樹脂組成物と放射線処理がされたポリカプロラクトンを共押出して、多層フィルムを成形することにより、成形性がよく強度等に優れ、生分解速度の速い生分解性多層フィルムが得られることを見いだし、本発明 [IX] を完成するに至った。

また、特定の範囲のメルトフローレートとメルテンションを持つ脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンとの組成物を使用することにより、薄手フィルムのかかる問題点を解決しうることを見い出し、本発明 [X] を完成するに至った。

また、エンボスフィルム及びベースフィルムの原料として、適度に放射線処理されたポリカプロラクトン単独又は放射線処理されたポリカプロラクトン脂肪族ポリエステル樹脂との組成物を使用することにより、かかる問題点を解決しうることを見い出し、本発明 [XI] を完成するに至った。

また、被膜の分解期間が調節可能な生分解性被膜で被覆され、夏場の保存時にもブロッキングを生じない粒状品を製造するために、被膜材の選定について鋭意

検討を行い、被膜材のポリカプロラクトンを放射線処理することにより、生分解性を保ってブロッキングを低下させることができることを見いだし、本発明[XI I]を完成するに至った。

また、被膜が分解性を有し、肥効期間が調節可能な分解性被膜で被覆された粒状肥料を製造するために、被膜材の選定について鋭意検討を行った結果、生分解性の良好なポリラクトン（A）に石油樹脂やロジン等の成分（B）を混合して、粒状肥料の表面を被覆することにより、均一に被覆できて、上記問題点を解決しうることを見い出し、本発明[XIII]を完成するに至った。

また、高い生分解性を有するポリカプロラクトン／脂肪族ポリエステル混練物に少量の高衝撃強度を有するゴム変性スチレン系樹脂を配合、混練することにより、それらのデュポン衝撃強度が飛躍的に向上することを見出し、この知見に基づき、ポリカプロラクトン、合成ポリエステル樹脂及び脂肪酸アミドからなる生分解性樹脂組成物に、高い耐衝撃性を有する熱可塑性樹脂を少量ブレンドすることにより、樹脂の生分解性をほとんど損なうことなく、その衝撃強度が大きく向上すること、また、この樹脂組成物の生分解性については、少量の非生分解成分の存在により残留物が存在するものの、大半の生分解成分自体は阻害されことなく高い生分解性を示し、成形品にした場合にも、元の形状は示さず、残留物の量は少量であり、ほとんど分解せずにそのままの形で残存する汎用樹脂に比べると問題にならない形状及び量であること（本発明ではこのような生分解性の状態を生崩壊性という。）を見い出し、本発明[XIV]を完成するに至った。

すなわち本発明の第1は、脂肪族ポリエステル樹脂、ポリカプロラクトン及び無機添加剤からなり、脂肪族ポリエステル樹脂対ポリカプロラクトンの比率が100重量部対1～200重量部であって、脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの合計対無機添加剤の比率が95～50重量%対5～50重量%である生分解性ポリエステル樹脂組成物を提供する。

本発明の第2は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトン1～200重量部を配合してなるポリエステル樹脂組成物をTダイ成形して得られた厚さ40μmのフィルムを2枚重ね合わせ、手袋形状にヒートシール

し、周縁部を切断して得られた生分解性使い捨て手袋を提供する。

本発明の第3は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部とポリカプロラクトン1～200重量部からなるポリエステル樹脂組成物を成形してなり、内部に肥料及び／又は薬品を含んでもよい生分解性杭を提供する。

本発明の第4は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部とポリカプロラクトン1～200重量部からなるポリエステル樹脂組成物100重量部に対してタルク5～100重量部を配合して得られるポリエステル樹脂組成物をネットに成形して、ネットを樹木の幹に巻き付け、動物の食害を防止する植物保護資材を提供する。

本発明の第5は、ラクトン樹脂単独、又は該ラクトン樹脂と他の生分解性樹脂及び／又は樹脂添加剤からなるラクトン含有樹脂組成物を成形してなり、分解性、成形性、機械的特性に優れ、包装・梱包用テープ、粘着テープ等に使用される生分解性テープを提供する。

本発明の第6は、ポリ乳酸系樹脂(A) 85～5重量%、脂肪族ポリエステル樹脂(B) 5～50重量%、ポリカプロラクトン系樹脂(C) 10～45重量%((A)+(B)+(C)の合計は100重量%である。)、及び、(A)+(B)+(C)の合計100重量部に対して充填剤(D) 5～300重量部からなる生分解性樹脂組成物層を基材とすることを特徴とする生分解性カードを提供する。

本発明の第7は、脂肪族ポリエステル樹脂単独、又は該脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンとからなる生分解性樹脂層(1)と、紙、パルプシート及びセルロース系フィルムからなる群から選ばれた1以上のシート状物(2)とからなる生分解性積層体を提供する。

本発明の第8は、生分解性樹脂層(1)に該生分解性樹脂層(1)と異なる種類の生分解性樹脂層(2)が積層されてなり、層の合計が2以上である生分解性積層フィルム少なくとも2種類の異なる生分解性樹脂層が積層されてなる生分解性積層フィルムを提供する。

本発明の第9は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトンを1～200重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物から

なる層（A）、及びポリカプロラクトン単独又はポリカプロラクトン以外の生分解性樹脂との組成物からなる層（B）からなり、該層（B）を構成するポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものであることを特徴とする生分解性多層フィルム・シートを提供する。

本発明の第10は、脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの組成物からなるフィルムであり、該フィルムの厚みが5～25μmであって、下記（1）～（3）のいずれかの組成物からなる生分解性フィルムを提供する。

（1）該脂肪族ポリエステル樹脂がメルトテンション2g以上であり且つメルトフローレート1～9g／10分であり、該ポリカプロラクトンが直鎖型ポリカプロラクトンである、

（2）該ポリカプロラクトンがメルトテンション2g以上であり且つメルトフローレート1～9g／10分であり、該脂肪族ポリエステル樹脂が直鎖型脂肪族ポリエステル樹脂である、又は

（3）該組成物のメルトテンションが2g以上であり、かつメルトフローレートが1～9g／10分である。

本発明の第11は、フィルム全面に凸部（3）が多数形成されたエンボスフィルム（2）と平面状のベースフィルム（1）及び／又はエンボスフィルム（2）と貼り合わせてなる独立気泡緩衝シートであって、

エンボスフィルム（2）及びベースフィルム（1）が、ポリカプロラクトン単独又は脂肪族ポリエステル樹脂との組成物からなり、該ポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものであることを特徴とする独立気泡緩衝シートを提供する。

本発明の第12は、ポリカプロラクトン単独、又はポリカプロラクトンと天然樹脂、酢酸セルロース樹脂、生分解性セルロースエステル、生分解性脂肪族ポリエステル、オレフィン重合物、オレフィンを含む共重合物、塩化ビニリデン重合物、塩化ビニリデンを含む共重合物、ジエン系重合物、ワックス類、石油樹脂、油脂およびその変性物からなる群から選ばれた1種以上の他の皮膜剤との混合物を粒状品の表面に被覆してなり、該ポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものであることを特徴とする分解性

被膜を有する粒状品を提供する。

本発明の第13は、ポリカプロラクトン、並びに、石油樹脂及び／又はロジン類からなる成分との混合物を粒状肥料の表面に被覆してなる粒状農業園芸用組成物を提供する。

本発明の第14は、ポリカプロラクトン5～70重量部及び脂肪族ポリエステル樹脂95～30重量部からなる生分解性樹脂組成物100重量部、並びに、熱可塑性樹脂5～20重量部からなる生崩壊性樹脂組成物を提供する。

#### 図面の簡単な説明

図I-1は、本発明の、高分子量ポリエステル／ポリカプロラクトンPH7／タルク混練物の押出し成形シートの生分解性の経時変化を示すグラフである。

上記グラフにおいて、(1)及び(2)は以下のものを示す。

(1) ポリエステル樹脂／ポリカプロラクトンPH7／タルク混練物

(2) ポリエステル樹脂／ポリカプロラクトンPH7混練物

図VI-1は、本発明のカードの一実施例を示す断面図である。

図VI-2は、本発明のカードの他の実施例を示す断面図である。

図VI-3は、本発明のカードの他の実施例を示す断面図である。

上図における符号は、以下の通りである。

1, 10, 11: カード 2: カード基材 3: 可視情報・デザイン部

4: 磁気記録層 5: 感熱記録層 12: コアシート 13: カバーシート

図XI-1は、本発明の独立気泡緩衝シートの一構成例を示す断面図である。

図XI-2は、本発明の独立気泡緩衝シートの他の一構成例を示す断面図である。

図XI-3は、本発明の独立気泡緩衝シートの他の一構成例を示す断面図である。

上図における符号は、以下の通りである。

1 突起 2 エンボスフィルム 3 ベースフィルム

図XIII-1は、本発明の製造に適した装置の一例を示す概略図である。

図XIII-1における符号は、以下の通りである。

1 噴流塔、2 肥料投入口、3 排ガス噴出口、4 流体ノズル、

5 ポンプ、6 バルブ、7 抜出口、8 熱交換器、

9 オリフィス流量計、10 ブロアー、11 液タンク、  
 $T_1$ 、 $T_2$ 、 $T_3$  温度計、SL スチーム

図XIV-1は、各樹脂又は樹脂組成物の活性汚泥による生崩壊性の経時変化を示す図である。

図XIV-1における記号は、以下の通りである。

●印は本発明の生崩壊性樹脂組成物（E）を示す。

▲印は生分解性ポリエステル樹脂組成物（C）を示す。

■印はゴム変性ポリスチレン系グラフト樹脂（D）を示す。

#### 発明を実施するための最良の形態

初めに、記述を簡略化するために、本発明の[I]～[XIV]の共通事項について説明する。

##### [脂肪族ポリエステル樹脂]

本発明で使用する脂肪族ポリエステル樹脂は、特に限定されるものではないが、好ましくは、融点が100℃以上で、熱可塑性及び生分解性を有するものである。

例えば特開平5-310898号公報に示されているようなウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂、特開平9-095529号公報に示されているようなエステル交換反応により得られるウレタン結合を含まない脂肪族ポリエステル樹脂のどちらも使用可能である。

##### (ウレタン結合を含まない脂肪族ポリエステル樹脂)

本発明で使用する脂肪族ポリエステル樹脂としては特に限定されるものではないが、低分子脂肪族ジカルボン酸と低分子脂肪族ジオールとのポリエステル、コポリエステル等；ポリ乳酸、ポリヒドロキシプロピオン酸、ポリヒドロキシ酪酸等のヒドロキシカルボン酸のポリマー、コポリマー；上記ヒドロキシカルボン酸及び前記脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとのポリマー等、特開平9-235360号、同9-233956号各公報記載の三元共重合体の脂肪族ポリエステル、特開平7-177826号公報記載の乳酸とヒドロキシカルボン酸共重合体； $\epsilon$ -カプロラクトンと $\epsilon$ -カプロラクタムより合成されるポリアミドエステル樹脂等が挙げられる。これらは、2種以上混合使用することもできる。

低分子脂肪族ジカルボン酸と低分子脂肪族ジオールとのポリエステルとしては、炭素数2～10の直鎖又は分岐脂肪族ジオールと、炭素数2～10の直鎖又は分岐脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルが挙げられ、これらは本発明では特に好ましい。

脂肪族ジオールとしては、具体的にはエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール等の炭素数2～10のものが挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、スペリン酸、セバシン酸等が挙げられる。

ジオール含有量は、20～70重量%であり、かつ脂肪族ジカルボン酸含有量30～80重量%のものが用いられる。

上記の脂肪族ポリエステル樹脂の中でも、融点が100℃以上で、熱可塑性を有するもの、用途によっては比較的生分解性の高くないものが好ましく、コハク酸と1,4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、コハク酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とネオペンチルグリコールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸と1,4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂、シュウ酸とエチレングリコールから得られるポリエステル樹脂等が例示できるが、特に好ましくはコハク酸と1,4-ブタンジオールから得られるポリエステル樹脂である。

また、脂肪族ポリエステル樹脂としては、上記ジカルボン酸誘導体とジオールの組合せに、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールを共重合して得られるポリエステルエーテル；ジグリコール酸等のジオキシカルボン酸誘導体を共重合して得られるポリエステルエーテル；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロビルカーボネート、ジフェニルカーボネート等の有機カーボネート化合物を共重合して得られるポリエステルカーボネートなどであってもよい。特に好ましくは、コハク酸誘導体、1,4-ブタンジオール及び有機カーボネート化合物からなる共重合体が好ましい。

脂肪族ポリエステル樹脂の数平均分子量としては、1,000～500,000

0、好ましくは20,000以上、更に好ましくは40,000以上の範囲である。上限は特にないが、実用上500,000程度のものも使用できる。

(ウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂)

ウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂は、前記脂肪族ポリエステル樹脂を、好ましくは脂肪族ジイソシアネート化合物により高分子量化したものである。脂肪族ジイソシアネート化合物としては、ヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネートメチルエステル {OCN-(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-CH(-NCO)(-COOCH<sub>3</sub>) }、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート等が例示されるが、中でもヘキサメチレンジイソシアネートが好ましい。またウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂の好ましい数平均分子量としては、20,000以上、更に好ましくは40,000以上の範囲である。

ウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂としては、昭和高分子（株）製のビオノーレ#1000、#3000、#6000の各シリーズが挙げられる。

ポリ乳酸としては、例えば、ECOPLA（カーギル社製）、ラクティ（島津製作所製）等が挙げられる。

本発明では上記ウレタン結合を含まない脂肪族ポリエステル樹脂もウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂も共に脂肪族ポリエステル樹脂という。

また、本発明で使用する脂肪族ポリエステル樹脂には、微生物の生産するポリエステルも含まれる。微生物が生産する脂肪族ポリエステルとしては、ポリ3-ヒドロキシ酪酸、ポリ3-ヒドロキシ吉草酸または4-ヒドロキシ吉草酸のようなポリヒドロキシアルカン酸の単独重合体；3-ヒドロキシ酪酸と3-ヒドロキシ吉草酸との共重合体、3-ヒドロキシ酪酸と4-ヒドロキシ吉草酸との共重合体等が挙げられるが、好ましくは、機械物性、生分解性の両面から、3-ヒドロキシ酪酸と4-ヒドロキシ吉草酸との共重合体がよい。

[ラクトン樹脂]

本発明において使用するラクトン樹脂（ポリラクトンともいう。）は、ラクトンモノマーの単独重合体、2種以上のラクトンモノマーからなるラクトン共重合体、ラクトンモノマーとラクトンモノマー以外のモノマーとの共重合体、及びこ

これらの混合物が挙げられる。

ラクトンモノマーとしては、 $\epsilon$ -カプロラクトン；4-メチルカプロラクトン、3, 5; 5-トリメチルカプロラクトン、3, 3, 5-トリメチルカプロラクトンなどの各種メチル化カプロラクトン； $\beta$ -プロピオラクトン； $\gamma$ -ブチロラクトン； $\delta$ -バレロラクトン；エナントラクトン等が挙げられる。

ラクトンモノマーと共に重合されるラクトンモノマーとしては、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸；前記脂肪族ポリエステルで使用される脂肪族ジオール及び脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。

ラクトン樹脂としては、数平均分子量が10, 000～1, 000, 000、好ましくは50, 000～500, 000、さらに好ましくは200, 000以下のものである。

#### (ポリカプロラクトン)

上記ラクトン樹脂の中でもポリカプロラクトンが好ましい。

本発明で使用するポリカプロラクトンは、例えばアルコールなどの活性水素含有化合物を開始剤として、これに $\epsilon$ -カプロラクトンを常法の開環重合により重合して得られるものである。前記開始剤の官能数は、特に制限はなく、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等の1官能のもの；水、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール等の2官能のもの；グリセリン、トリメチロールプロパン等の3官能のものが好ましく使用できる。

ポリカプロラクトンの分子量は、低分子量から高分子量まで使用できるが、低分子量のポリカプロラクトンを使用した場合は、混練樹脂の耐熱性や機械強度の低下が大きくなるので添加量が制限されるが、樹脂組成物の溶融粘度が低下し、成形性が向上する等のメリットが現れる。しかし高分子量のポリカプロラクトンを使用する方が配合率を多くすることができ、耐熱性、機械特性、生分解性をいずれも高くバランスさせることができ、より好ましい。

具体的には数平均分子量で1, 000～200, 000、更には5, 000～100, 000のポリカプロラクトンが好ましく使用できる。なお、200, 000よりも高い数平均分子量を有するものも問題なく使用可能であるが、このよ

うな分子量の非常に高いポリカプロラクトンを得るのは難しく、現実的ではない。また、使用するポリカプロラクトンは、 $\epsilon$ -カプロラクトンの単独重合体以外に、バレロラクトンや、グリコリド、ラクチドなどのコモノマー構成単位を、例えば20モル%以下含まれる共重合体も使用可能である。

上記分子量のポリカプロラクトンはJIS K 6726の規定による相対粘度1.15～2.80を有するものであり、特に好ましくは1.50以上のものである。

市販ポリカプロラクトンとしては、ダイセル化学工業（株）製のPCLH7、PCLH4、PCLH1（これらは、それぞれ、PH7、PH4、PH1と記載することもある。）等が挙げられる。PCLH7は、数平均分子量70,000～100,000、相対粘度2.35～3.20であり、PCLH4は、数平均分子量約40,000、PCLH1は、数平均分子量約10,000である。

#### [脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの組成比]

脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの配合割合は、双方の分子量、要求される生分解性にもよるが、特に指定されている場合を除き、前者100重量部に対して、後者が1～200重量部、更に好ましくは5～50重量部、特に好ましくは20～40重量部の範囲である。

脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンを混練する場合は、両者に相溶性の有ることが混練して得られる樹脂組成物の機械特性の面から好ましいが、両者の相溶性が無い場合は、例えば、被混練樹脂成分とポリカプロラクトン成分の共重合体等の相溶化剤、例えば両者の中間の極性を有する樹脂等の添加も好ましく使用できる。

#### [他の生分解性樹脂]

本発明で使用する他の生分解性樹脂としては、生分解性セルロースエステル、ポリアミノ酸樹脂、ポリペプチド（天然ポリアミノ酸）、ポリビニルアルコール、澱粉、セルロース、紙、パルプ、綿、毛、絹、カラギーナン、キチン・キトサン質、椰子殻粉末、クルミ殻粉末等の植物物質微粉末又はこれらの混合物が挙げら

れる。

これらの他の生分解性樹脂は前記脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトン1~200重量部を配合してなるところのポリエステル樹脂組成物100重量部に対して1~100重量部添加することができる。

(生分解性セルロースエステル)

上記生分解性セルロースエステルとしては、酢酸セルロース、セルロースブチレート、セルロースプロピオネート等の有機酸エステル；硝酸セルロース、硫酸セルロース、リン酸セルロース等の無機酸エステル；セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートフタレート、硝酸酢酸セルロース等の混成エステルが例示できる。これらのセルロースエステルは、単独でまたは二種以上混合して使用できる。

また、上記の生分解性セルロースエステルを前記ラクトンで変性したラクトン変性セルロースエステルも使用することができる。

これらのセルロースエステルのうち有機酸エステル、特に酢酸セルロース、及びそのカプロラクトン変性物が好ましい。

本発明において用いられる生分解性セルロースエステルは、好ましくは平均置換度が、2.15以下（但し、実質的に0を含まない）であり、かつASTM（American Society for Testing and Materials）125209-91に準ずる試験方法において、発生する炭酸ガス量を基準として、4週間後に60重量%以上分解する生分解性セルロースエステルを含んでいる。以下、特に言及しない限り、平均置換度が2.15以下のセルロースエステルを、単に、低置換度セルロースエステルと略称する。

また、本発明に用いられる生分解性セルロースエステルは、平均置換度が2.15以下、好ましくは1.0~2.15、さらに好ましくは1.1~2.0程度である。置換度が1.0未満であると、粒状品表面の耐水性が低下し、2.15を越えると他の成分との相溶性、溶融流動性のみならず、生分解性が著しく低下する。本発明に用いられる生分解性セルロースエステルは、平均重合度50~250、および残存する硫酸量に対するアルカリ金属またはアルカリ土類金属の当量比0.1~1.1であるセルロースエステルを含む組成物であってもよい。

さらに、本発明に用いられる生分解性セルロースエステルは、低置換度セルロースエステル単独で構成されていてもよく、低置換度セルロースエステルを10重量%以上含む、置換度の異なる複数のセルロースエステルで構成されていてよい。

なお、前記硫酸は、セルロースエステルを製造する際に、触媒として使用する硫酸に由来する。硫酸は、遊離の硫酸のみならず、硫酸塩、スルホアセテートや硫酸エステルとして残存し、遊離していてよい。セルロースエステル中に残存する総硫酸量は、 $\text{SO}_4^{2-}$ 換算で、通常、 $1.8 \times 10^{-3} \sim 6.0 \times 10^{-2}$ 重量% ( $0.005 \sim 0.1$ モル%) 程度である。

前記アルカリ金属としては、リチウム、カリウム、ナトリウム等が含まれ、アルカリ土類金属には、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等が含まれる。本発明に用いる生分解性セルロースエステルは、生分解性が改良された組成物であってもよく、この組成物は、平均置換度が2.15以下、平均重合度50～250、および残存する硫酸量に対するアルカリ金属またはアルカリ土類金属の当量比0.1～1.1であるセルロースエステルを含んでいる。

本発明に用いられる生分解性セルロースエステルは、低置換度セルロースエステル単独で構成されていてもよく、低置換度セルロースエステルを含む限り、置換度の異なる複数のセルロースエステルを含んでいてよい。置換度が異なる複数のセルロースエステルで構成された組成物は、前記低置換度セルロースエステルと他のセルロースエステル（以下、特に言及しない限り、単に高置換度セルロースエステルという）とを含む。

前記高置換度セルロースエステルの置換度は、低置換度セルロースエステルの置換度と異なっていればよく、置換基は低置換度セルロースエステルの置換基と同一であってもよく、異なっていてよい。高置換度セルロースエステルには、生分解性に劣る高置換度セルロースエステル（例えば、置換度2.2以上、さらに好ましくは2.4以上のセルロースエステル）が含まれる。

また、好ましい高置換度セルロースエステルは、低置換度セルロースエステルと同一または類似の置換基、特に同一の置換基を有する場合が多い。前記同一または類似の置換基には、低置換度セルロースエステルが酢酸セルロースである場

合、炭素数1～4程度の炭素数を有する有機酸エステル残基が含まれる。

置換度が異なる複数のセルロースエステルを含む組成物の特色は、低置換度セルロースエステルの含有量が少量であっても、セルロースエステルの生分解性を高めることができる点にある。低置換度セルロースエステルの含有量は、セルロースエステル全体の10重量%以上、好ましくは10～90重量%、さらに好ましくは10～75重量%（例えば、10～50重量%）程度である。低置換度セルロースエステルの含有量が10重量%以上であれば、生分解性に劣るセルロースエステルの生分解性を飛躍的に向上できる。セルロースエステル成分として低置換度セルロースエステルを10重量%以上含むセルロースエステル組成物は、ASTM 125209-91に準ずる試験方法において、発生する炭酸ガス量を基準として、4週間後に20重量%以上、好ましくは25重量%以上分解する。なお、低置換度セルロースエステルの含有量が増加するにつれて、セルロースエステルを短時間内に生分解できる。

このようなセルロースエステルにおける生分解の機構は、明確ではないが、低置換度セルロースエステルを少量含有させることにより、本来高置換度セルロースエステルに対して分解性を有しない微生物が馴化され、その結果、高置換度セルロースエステルをも分解するものと推測される。

なお、セルロースエステルは、置換度の大小に拘らず、慣用の方法で製造することができる。また、セルロースエステルの置換度は、セルロースと有機酸または酸無水物との反応に際して、一段の反応で置換度を調整してもよく、置換度の高いセルロースエステル（例えば、3置換体）を一旦製造した後、加水分解して置換度を調整してもよい。

生分解性セルロースエステルとしては、数平均分子量が10,000～1,000,000、好ましくは30,000～600,000、さらに好ましくは50,000～400,000のものである。

（ポリアミノ酸樹脂、ポリペプチド）

上記ポリアミノ酸樹脂としては合成アミノ酸のポリマー、ポリペプチドとしては天然アミノ酸のポリマーが挙げられる。

（澱粉）

上記澱粉としては、生澱粉、加工澱粉及びこれらの混合物が挙げられる。

生澱粉としてはトウモロコシ澱粉、馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キャッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等が挙げられ、加工澱粉としては、物理的変性澱粉（ $\alpha$ -澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等）、酵素変性澱粉（加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等）、化学分解変性澱粉（酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等）、化学変性澱粉誘導体（エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等）などが挙げられる。

上記の中、エステル化澱粉としては、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱粉、キサントゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉など；エーテル化澱粉としては、アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメチルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエーテル化澱粉など；カチオン化澱粉としては、澱粉と2-ジエチルアミノエチルクロライドの反応物、澱粉と2, 3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドの反応物など；架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピクロルヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉などが挙げられる。、

又、澱粉変性剤として、尿素、アルカリ土類、アルカリ金属水酸化物及びこれらの混合物も添加可能である。

#### [樹脂添加剤]

本発明で使用する樹脂添加剤としては、可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、結晶化核剤、光分解促進剤、生分解促進剤、自動酸化剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帶電防止剤、難燃剤、流滴剤、耐水化剤、抗菌剤、防臭剤、脱臭剤、充填材（無機添加剤又は有機添加剤）、增量剤、着色剤又はこれらの混合物が挙げられる。

#### (可塑剤)

上記可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エステル、フタル酸エステル、ヒドロキ

シ多価カルボン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、脂肪酸エステル、エポキシ系可塑剤、又はこれらの混合物が例示される。具体的には、フタル酸ジーゼー-エチルヘキシル（DOP）、フタル酸ジブチル（DBP）、フタル酸ジイソデシル（DIDP）等のフタル酸エステル、アジピン酸-ジーゼー-エチルヘキシル（DOA）、アジピン酸ジイソデシル（DIDA）等のアジピン酸エステル、アゼライン酸-ジーゼー-エチルヘキシル（DOZ）等のアゼライン酸エステル、アセチルクエン酸トリー-2-エチルヘキシル、アセチルクエン酸トリブチル等のヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリプロピレングリコールアジピン酸エステル等のポリエステル系可塑剤であり、これらは一種または二種以上の混合物で用いられる。

これら可塑剤の添加量としては、用途によって異なるが、一般には前記脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトン1～200重量部を配合してなるところのポリエステル樹脂組成物100重量部に対して、5～15重量部の範囲が好ましい。

#### （熱安定剤）

上記熱安定剤としては、脂肪族カルボン酸塩がある。脂肪族カルボン酸としては、特に脂肪族ヒドロキシカルボン酸が好ましい。脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、ヒドロキシ酪酸等の天然に存在するものが好ましい。

塩としては、ナトリウム、カルシウム、アルミニウム、バリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、亜鉛、鉛、銀、銅等の塩が挙げられる。これらは、一種または二種以上の混合物として用いることができる。

また、屋外で使用する場合に、光安定剤を加えることができる。光安定剤としては、旭電化（株）製「MARK 1413」、チバガイギー（株）製TINUVIN 326等が挙げられる。

上記各種安定剤の添加量としては、前記脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトン1～200重量部を配合してなるところのポリエステル樹脂組成物100重量部に対して、0.5～10重量部の範囲である。

#### （滑剤及び液状滑剤）

上記滑剤としては、内部滑剤、外部滑剤として一般に用いられるものが使用可

能である。たとえば、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂、パラフィン、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリクリセロール、金属石鹼、変性シリコーンまたはこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂等が挙げられる。

滑剤を選択する場合には、ラクトン樹脂やその他の生分解性樹脂の融点に応じて、その融点以下の滑剤を選択する必要がある。例えば、脂肪族ポリエステル樹脂の融点を考慮して、脂肪酸アミドとしては160℃以下の脂肪酸アミドが選ばれる。

配合量は、前記脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトン1～200重量部を配合してなるところのポリエステル樹脂組成物100重量部に対して、滑剤を0.05～5重量部を添加する。5重量部を越えると物性も低下する。

脂肪酸アミドは公知のものが使用できるが、製品の用途が多岐に亘るため、その中で、環境汚染を防止する観点から、安全性が高く、且つFDA（米国食品医薬品局）に登録されているエチレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドが好ましい。

脂肪酸アミドの配合割合は、主要ポリマー成分としての樹脂量100重量部に対し0.2～5重量部、望ましくは0.3～1.5重量部の範囲で添加される。

0.2重量部以下ではブロッキング防止効果が少なく、一方5重量部より多いと積層体の滑りも大きくなり過ぎ、印刷適性、接着性等も悪くなる。

液状滑剤としては、融点が70℃以下の、好ましくは常温で液状のものが使用される。

液状滑剤としては、パラフィンワックス；ステアリルアルコール；ステアリン酸；及びステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ステアリルステアレート等のステアリン酸エステル類などが挙げられる。

液状滑剤として最も望ましい流動パラフィンは、経口急性毒性（ラット）LD

50が5g/kgであるので非常に安全であり、食品衛生法の食品添加物として認められていて、非常に好都合の材料である。

液状滑剤を混合する場合は、樹脂を含む全体の系が、上述のそれぞれの固体滑剤の融点以上のときは実用上使用可能であるが、望ましくは、室温において液体である流動パラフィンを使用することが作業上最もよく、流動パラフィンは経口急性毒性（ラット）LD50が5g/kgであるので非常に安全であり、食品衛生法の食品添加物として認められていて、樹脂加工品を廃棄した場合の環境汚染防止の点で非常に好都合の材料である。

市販品としては、リケスターEW-100（理研ビタミン社製）やヘキストワックスOP（ヘキスト社製）等が挙げられる。

上記脂肪酸アミドとしてはラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、高純度パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、精製ステアリン酸アミド、高純度ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、高純度ベヘン酸アミド、ヒドロキシステアリン酸アミド、オレイン酸アミド等の飽和脂肪酸モノアミド類；メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスイソステアリン酸アミド、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アミド、N,N'-ジステアリルアジピン酸アミド、N,N'-ジステアリルセバシン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスマド類；オレイン酸アミド、精製オレイン酸アミド、精製エルカ酸アミド、リシノール酸アミド等の不飽和脂肪酸モノアミド類；エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド、N,N'-ジオレイルアジピン酸アミド、N,N'-ジオレイルセバシン酸アミド等の不飽和脂肪酸ビスマド類；N-ステアリルステアリン酸アミド、N-オレイルオレイン酸アミド、N-ステアリルオレイン酸アミド、N-オレイルステアリン酸アミド、N-ステアリルエルカ酸アミド、N-オレイルパルミチン酸アミド等の置換アミド類；メチロールステアリン酸アミド類；メチロールベヘン酸アミド等のメチロールアミド類；N,N'-ジステアリルイソフタール酸アミド、メタキシリレンビスステアリン酸アミド等

の芳香族ビスアミド類等の脂肪酸アミド類が挙げられる。これらは常温で固体の滑剤である。

#### (帯電防止剤)

生分解性フィルムを帯電が問題になる物に使用する場合には、カーボン、金属粉、導電性樹脂等の導電性材料やノニオン系、カチオン系またはアニオン系の公知の帯電防止剤が使用される。

#### (光分解促進剤)

上記光分解促進剤としては、例えば、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、4, 4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノンとその誘導体；アセトフェノン、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノンとその誘導体；キノン類；チオキサントン類；フタロシアニンなどの光励起材、アナターゼ型酸化チタン、エチレン- $\alpha$ -酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤などが例示される。これらの光分解促進剤は、1種又は2種以上併用できる。

#### (生分解促進剤)

上記生分解促進剤には、例えば、オキソ酸（例えば、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、などの炭素数2～6程度のオキソ酸）、飽和ジカルボン酸（例えば、修酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、などの炭素数2～6程度の低級飽和ジカルボン酸など）などの有機酸；これらの有機酸と炭素数1～4程度のアルコールとの低級アルキルエステルが含まれる。好ましい生分解促進剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの炭素数2～6程度の有機酸、及び椰子殻活性炭等が含まれる。これらの生分解促進剤は1種又は2種以上併用できる。

また生分解促進剤としては、生分解酵素、例えば、リパーゼ、セルラーゼ、エステラーゼ等の加水分解酵素も含まれる。生分解酵素は、溶剤に懸濁、或いは、分散させて用いることができる。

なお前記の光分解促進剤と生分解促進剤とは併用することができる。

#### (充填剤及び增量剤)

また本発明の生分解性ポリエステル樹脂組成物には、樹脂成分の生分解性を阻

害しない限り、種々の充填剤、例えば炭酸カルシウム、マイカ、珪酸カルシウム、タルク、微粉末シリカ（無水物）、ホワイトカーボン（含水物）、石綿、陶土（焼成）、麦飯石、各種の酸化チタン、ガラス纖維等の無機添加剤（無機充填材ともいう。）や、天然素材の粒子等の有機添加剤（有機充填材ともいう。）を添加することができる。

充填剤を添加することにより生分解性が更に向上去るとともに溶融強度（粘度）が大きくなるので、溶融成形時のドローダウンが防がれ、真空成形、プロー成形、インフレーション成形等の成形性が向上する。

充填剤の添加量は脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの合計に対して、充填剤／（脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの合計）の重量比が5～50／95～50、好ましくは10～45／90～55、更に好ましくは20～40／80～60、特に好ましくは25～35／75～65である。上記「充填剤（無機添加剤）／（脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの合計）の重量比が5～50／95～50」を重量部で表示すると、ほぼ「脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの合計100重量部に対して充填剤（無機添加剤）5～100重量部」と表せる。

充填剤の量が過大では、樹脂が粉を吹き、過小では成形時にドローダウン、ネッキング、厚みむら、目やに発生が著しい。

無機添加剤としての微粉末シリカは、湿式法でつくられたシリカや、四塩化ケイ素の酸水素焰中での高温加水分解により製造されたシリカでもよいが、粒径が50nm以下のものがよい。

有機添加剤としては、直径が50ミクロン以下の、紙より製造した微粉末粒子が挙げられる。有機添加剤の添加量は無機添加剤の場合と同じである。

增量剤としては、ガラスバルーン等が挙げられる。增量剤の添加量は無機添加剤の場合と同じである。

#### （樹脂添加剤の混練方法）

ポリカプロラクトン、脂肪族ポリエステル樹脂及び樹脂添加剤の混練方法は、一般的な方法が好ましく使用でき、具体的には原料樹脂ペレットや粉体、固体の細片等をヘンシェルミキサー或いはリボンミキサーで乾式混合し、単軸や2軸の押出

機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロールなどの公知の溶融混合機に供給して溶融混練することができる。また、液状のポリカプロラクトンを添加する場合でも、同様の方法で混練することができる。

次に、本発明の[I]～[XIV]毎に、それぞれの発明に固有な事項の説明と産業上の利用可能性を纏めて説明する。

以下、本発明の[I]について説明する。

本発明の[I]は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部とポリカプロラクトン1～200重量部からなる生分解性ポリエステル樹脂組成物、さらに無機添加剤を含み、脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの合計対無機添加剤の比率が95～50重量%対5～50重量%である生分解性ポリエステル樹脂組成物である。

本発明において、脂肪族ポリエステル樹脂としては前記共通事項に記載のものが使用できる。

本発明において、ポリカプロラクトンとしては前記共通事項に記載のものが使用できる。

本発明において、無機添加剤ポリカプロラクトンとしては前記共通事項に記載のものが使用できる。

生分解性ポリエステル樹脂組成物は、上記に記載した脂肪族ポリエステル樹脂、ポリカプロラクトン、さらに無機添加剤からなり、前記共通事項に記載の方法で混練されて成形用に使用される。

本発明で提供される生分解性ポリエステル樹脂組成物又は成形物は、下記JIS K 6950で規定する都市下水汚泥中での4週間培養後の分解率が20%、好ましくは30%を上回る。

また本発明で提供される生分解性ポリエステル樹脂組成物は、従来のポリオレフィンの代替としてフィルム、真空／圧空成形品等の広範な用途に使用することができます。特に環境に放置されやすい物品用途に用いることが好ましい。

本発明[I]の産業上の利用可能性

本発明[I]により、それ自体では比較的生分解性の高くない脂肪族ポリエス

ル樹脂やウレタン結合を含む等の理由で生分解性が低くなった高分子量脂肪族ポリエステル樹脂の生分解性を簡単に向上させることができ、且つ真空成形、プロー成形、インフレーション成形が可能となり、従来のポリオレフィンの代替各分野で使用することができる。従って、本発明は環境保全の見地から、その工業的利点は非常に大きい。

以下、本発明の[II]について説明する。

本発明の生分解性フィルム（以下、単にフィルムと略称する場合がある。）及び使い捨て手袋は、本発明の[ I ]の生分解性ポリエステル樹脂組成物を成形して得られる。

フィルムに柔軟性や与えたり、腰を強くするため、引裂強度を向上するため、あるいは接着強度向上のために、樹脂成分の生分解性を阻害しない限り、必要により前記他の生分解性樹脂、及び／又は、種々の樹脂添加剤を配合することができる。

組成物の生分解性フィルムへの成形方法としては、Tダイ押出し、Tダイキャスト、プロー、インフレーション、カレンダー等の各種成形方法が使用できる。

フィルムの厚さとしては $10 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $20 \sim 50 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $30 \sim 40 \mu\text{m}$ である。

フィルムの少なくとも一方の表面には、エンボス加工等の模様を施すことが可能である。外面にエンボス加工を施すと、手袋を着用して物を取り扱う際の滑り止め効果や、手袋あるいはフィルムを重ねたときに一枚ずつ取り出しやすく、また内面にエンボス加工を施すと、手袋をはめる際に着用しやすく作業中もフィルムと皮膚が密着しないので使用感が良い。従って、内外にエンボスを施すことが可能であり、目的に応じて内外のエンボスの大きさを変えることができる。

エンボスはフィルムの接着性を考えて、接着部分には施さないようにすることができる。

エンボスはフィルム製造時に、適当な粗度を有するチルロールとプレッシャーロールとの間にフィルムを通すことにより施される。エンボスの種類は亀甲、格子、絹目、ダイヤ、玉虫、麻目、梨地、しぶき等何でもよい。エンボス深さは2

~300 μmである。

フィルムの一部には、通気等のために1 μm~10 mmの多数の孔をあけることもできる。

手袋の形状、サイズは種々のものを作ることができる。

手袋の形状は5本指のものでも、親指と他の4本に分かれたミトン型のものでもよいし、指部分のない一つの袋状のものでもよい。

フィルムは所定の大きさ、形状に裁断される。裁断されたフィルムは手袋が型抜きできる大きさであれば特に制限されず、長方形でも、予め概略の手袋の形状に裁断しておてもよい。フィルムを二重に重ね合わせるには、裁断された一枚のフィルムを二重に折り畳んでもよいし、裁断されたフィルムを二枚重ね合わせてもよい。

重ね合わせたフィルムは手袋の形状に接着される。接着部分は差し入れ口を除く、手の外周縁部である。

接着には接着剤を使用してもよいが、好ましくはヒートシールにより行われる。ヒートシール温度は樹脂組成物の融点以上であり、250°C以下である。

ヒートシールの幅は1 mm以下、好ましくは0.7 mm以下、更に好ましくは0.5 mm以下、特に好ましくは0.2 mm以下である。ヒートシールの幅を狭くすることができれば、邪魔な部分が少ないので、細かな作業を行う上で便利である。

重ねたフィルムは接着に続いて手袋の形状に切斷され、フィルムの余分な部分が除かれる。切斷はヒートシール後にエッジ付き型で行ってもよいが、ヒートシール時に同時に切斷することが好ましい。

裁断された一枚のフィルムを二重に折り畳んで手袋形状に接着する場合には、折り曲げ部は接着は不要であり、裁断も不要である。差し入れ口を接着した場合には、切斷時又は使用時に切り取るようにすることができる。

また、フィルムは長方形の手袋が複数つながって得られるように、長いフィルムを裏表二枚重ねて溶着し、不要な部分がないので、溶着のみにより長方形の手袋が得られ、手袋一つづつがミシン目で切り取り使用できるようにしてよい。この場合、指の間にもミシン目を入れて使用時にミシン目を開いて各指を独立さ

せることもできる。このような方法では、全体として長方形の手袋が帯状につながった形状になるので保管、取り出し等が容易である。

生分解性使い捨て手袋は、必要であれば、表裏の2枚のフィルム間に吸湿シート層（例えば不織布）を挟み込むことができる。吸湿シート層の材質は本発明で使用する前記脂肪族ポリエステルとカプロラクトンの組成物を使用することもできるし、前記他の生分解性樹脂を使用することもできる。

#### 本発明 [II] の産業上の利用可能性

本発明の [II] で提供される生分解性使い捨て手袋は、従来のポリオレフィン製使い捨て手袋の代替として広範な用途に使用することができる。特に環境に放置されやすい物品用途、吸湿性の要求される用途、塵の付きにくい用途等に用いることが好ましい。

本発明の [II] で提供される生分解性使い捨て手袋は、吸湿性があることによって手に馴染みやすく、手が蒸れにくく、手荒れを起こしにくく、汗により手袋内部で滑りにくく、外表面は塵が付きにくいので、精密機械・電気、半導体、薬品・物質の取り扱い、製造等の産業用、医療用、園芸用、食品加工・取り扱い用、家事用、その他ホテル、宴会場、結婚式場、塗装現場、実験室等において利用することができる。

本発明 [II] により、生分解性が良く、吸湿性を有する使い捨て手袋が容易に得られ、家庭、病院、学校、研究室、塗装等の作業現場、製造・加工工場、食品取り扱い場等で各種の用途に使用することができる。

以下、本発明の [III] について説明する。

本発明の生分解性杭は、本発明の [I] の生分解性ポリエステル樹脂組成物を成形して得られる。

本発明の生分解性杭の機械的物性や加工物性を向上させるために、樹脂成分の生分解性を阻害しない限り、必要により前記他の生分解性樹脂、及び／又は、種々の樹脂添加剤を配合することができる。

上記の組成物は、杭に成形される。杭の形状としては角状、丸棒状、くさび状、T字状、犬釘状、スパイク状、ピン状等が挙げられる。杭の地中に打ち込まれる

側の先端は尖っていても、尖らずに中空円筒状（チューブ状）等であってもよい。杭の一部には植物の幹、枝等を引っ張るための綱を通す穴を一つ以上設けることができる。杭の外側中間部には引き抜け防止突起を、T字型等の杭の上端地面側には押さえ用突起を設けることができる。

杭内部に含まれる肥料及び／又は薬品としては、下記のものが例示される。

肥料としては、家畜糞、魚粉、油粕、堆肥、草木灰等の天然系肥料、硫安、尿素等の窒素系肥料；燐安、過燐酸石灰等の燐系肥料；塩化カリ、硫酸カリ、硝酸カリ等のカリ肥料等；これらの複合肥料；下記の薬品を配合した配合肥料等が挙げられる。

薬品としては、栄養剤、成長調節剤、ミネラル質、pH調節剤、土質改良剤等の他に、杭の所定期間内の生分解性を妨げない範囲で除草剤、殺菌剤、殺虫剤等の農薬を添加することもできる。

杭内部に含まれる肥料及び／又は薬品の形状は、粉末、粒子、ゼリー状、液状又はそれらの混合物、あるいはそれらをさらに分解性あるいは水溶性のカプセルに封入したもの、これらを生分解性樹脂のフィルムでラップしたものでもよい。

杭が内部に肥料及び／又は薬品を含むようにする方法としては下記の方法がある。

(a) 杭の内部を中空容器状にして、中空容器内に肥料及び／又は薬品を収容し、生分解性杭が分解あるいは溶解するにつれて肥料及び／又は薬品が地中に経時に供給されるようにする方法。

(b) 上記 (a) において杭の下部側面又は底部に1以上の小孔、好ましくは多数の小孔を設けて、中空容器の部分に肥料及び／又は薬品を収容し、小孔から肥料及び／又は薬品が地中に経時に供給されるようにする方法。杭は耐用日数を長くして、再度中空容器の部分に肥料及び／又は薬品を補給できるようにしてもよい。

(c) 上記 (b) において杭がチューブ状であり、チューブ内部に肥料及び／又は薬品を収容し、チューブの開孔底部から肥料及び／又は薬品が地中に経時に供給されるようにする方法。

上記 (a) から (c) では肥料は杭の容器状開孔端から充填する。勿論肥料の

充填口を側面あるいは底面に設けてよい。

開孔端は内容物がこぼれないように蓋、栓等をすることができる。蓋等の材質は杭と同じ種類の又は異なる種類の生分解性樹脂を使用することができる。

杭を打ち込んだ後、開孔端から肥料及び／又は薬品を充填するようにしてもよいし、再度肥料及び／又は薬品を補給してもよい。

(d) 杭に多数の微細孔を設けて、微細孔内に肥料及び／又は薬品を収容（この場合粉体を充填、又は液状で含浸させ更には乾燥させて含ませることも含む）する方法。

(e) 肥料及び／又は薬品を、本発明で使用する前記生分解性樹脂と共に混練し、杭状に成形する方法。杭はそのまま地面に打ち込まれる。

(f) 生分解性樹脂を肉薄のケース状杭に成形して、この中に（e）で得られた肥料及び／又は薬品の杭状物を格納する方法。この場合、肥料及び／又は薬品の格納された杭を地面に打ち込み、生分解性樹脂のケースが分解ないし溶解するとともに経時的に肥料及び／又は薬品が地中に供給される。

なお、ケース状杭に格納する肥料及び／又は薬品は杭状に成形しないで、粒子、粉末等の形状で収納してもよく、これは上記（a）または（b）に相当する。

杭の成形方法としては、射出成形、押出成形、トランスファー成形、圧縮成形等の各種成形方法が使用できる。

杭の大きさとしては特に制限が無く、長さ数cm～数m、直径数mm～数十cmのものが利用できる。

杭を地面に打ち込むには、杭が大きい場合にはハンマー等で叩いて打ち込むが、小さな杭あるいは地面が柔らかい場合には手で差し込むこともできる。無機充填材を添加した杭では、杭の強度が向上し、肉を薄くしてもハンマー等で打ち込みやすくなる。

#### 本発明 [III] の産業上の利用可能性

本発明 [III] の生分解性杭は、脂肪族ポリエステル樹脂を使用して生分解性が改良された杭が容易に得られる。さらに生分解性杭内部に、肥料及び／又は薬品を含む杭は、杭から肥料及び／又は薬品が供給され、施肥等の手間が省かれ、肥料及び／又は薬品の利用率が向上し、使用後は杭は生分解されるので、植生用、土

木用、建築用、水中工事用等に、水平面に使用しても、斜面に使用してもよく、不要になった場合に自然環境により分解される他に、杭内部に肥料及び／又は薬品を含むようにすることにより、家庭の園芸用、果樹園用、畑作用、植林用、水田用、水中用等の植物の育成に使用できる。

以下、本発明の[IV]について説明する。

本発明の生分解性の植物保護資材は、本発明の[I]の生分解性ポリエステル樹脂組成物を成形して得られる。

また、本発明の植物保護資材は、ネットの機械的物性や加工物性を向上させるために、樹脂成分の生分解性を阻害しない限り、必要により前記他の生分解性樹脂、及び／又は、種々の樹脂添加剤を配合することができる。

植物保護資材には動物の食害を防ぐために、忌避剤を添加することができる。忌避剤としては、テルペン系化合物、シクロヘキシミド、ノナノイルバニリルアミド等の有機化合物、銅粉、硫黄粉等の無機化合物が挙げられる。忌避剤は脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの合計100重量部に対して0.001～1重量部配合される。

上記の組成物は混練されて、成形機により、植物保護資材に成形される。植物保護資材の形状としてはネット、シート、メッシュシート、グリッド、棒、筒等が挙げられ、本発明ではこれらを植物保護資材と総称する。

ネットは繊維を縦及び横に組み合わせて固定したものである。縦糸と横糸を組み合わせて固定するには織ったり、接着したり、融着したりして行う。ネットとしては、厚さ、幅、高さは上記シートと同様である。ネットを構成する繊維又は繊維束の太さは植物、被害を及ぼす動物等の種類、風の強さ等によるが、100～10,000デニールが好ましい。また、ネットのメッシュは0.1～100mmである。ネットは樹木の幹の周りに直接巻き付けてもよいし、支柱を果樹の周囲に巡らせて、支柱に固定してフェンス様に使用することもできる。

シートとしては、厚さ0.1mm～10mm、好ましくは0.5～5mmであり、高さ及び幅は特に限定ではなく、植物の大きさに合わせて、広幅、長尺物から切断されるか、又は一定の規格のものを成形してそれを複数枚使用して所望の幅、

長さのものを形成してもよい。シートの表面には格子状に凹凸を設けて補強作用を持たせるようにすることができる。シートの使用方法はネットと同じである。

メッシュシートは上記シートに孔をあけるか、又は穴あきシートに成形されたものである。孔の形状は円、四角、亀甲等任意のものが使用できる。メッシュシートの厚さ、長さ、幅は上記シートと同じであり、メッシュを構成する縦部材と横部材の太さは0.1～10mm、目開きは0.1～10mmである。使用方法はシートと同じである。

グリッドは、全体の形状が柵又は垣根状のものであり、メッシュシートの縦部材と横部材が棒状又は板状のものであり、強度を要する場合に使用される。部材の太さ又は最大幅は1～100mm、目開きは10～500mmである。縦及び横の部材は交点で、はめ込み、接着又は融着されている。グリッドは予め所望の形状に成形するか、単位形状に成形して組み合わせて使用するか、または縦及び横の部材を成形後、交点をはめ込み、接着又は融着して製造することができる。

グリッドは、植物全体をカバーしたり、果樹等の周辺を囲うために使用することができる。

棒あるいは筒は、これらを植物の周囲の地面に柵状に突き刺して動物の侵入を防いだり、同時に植物の傾斜、転倒を防止する支柱の役割もする。

植物保護資材の成形方法としては、射出成形、押出成形、トランスファー成形、圧縮成形、ブロー成形等の各種成形方法が使用できる。

例えば、ネットの成形方法としては、ミカン入れ網を作るダイヤ目合ネット方式やスクエア目合ネット方式で成形してもよいし、縦糸と横糸をそれぞれ金型から押し出し融着する方法でもよい。縦糸と横糸は編まれてから加熱融着されてもよい。また、ネットを形成する糸は延伸されていてもよい。

シートの成形方法としては、Tダイ押出し、ブロー、カレンダー成形等が挙げられる。

その他メッシュやグリッドの成形方法としてはプラスチック製の籠、ざる、ゴルフクラブセバレーター、植栽用ネットもしくはフェンス等の射出成形等の方法が使用できる。

また、セルロース繊維等で作ったネットに上記脂肪族ポリエステルとポリカブ

ロラクトンの組成物を溶解又は融解したものをコーティングして作成してもよい。

植物保護資材の寸法は、例えば幅が0.3~3mの長尺物、これらを任意の大きさに裁断したもの等が挙げられる。

植物保護資材を適用される植物としては特に制限が無く、樹木、草、畑作物等何でもよい。

植物保護資材は、植物の幹等に巻いたり、根、芽、葉、花、実等の特定部分の周囲を覆ったり、植物にドーム状に被せたり、植物を柵状に囲ったりして使用することができる。

また、植物保護資材のうち薄手に成形したものは植物の栽培で気温、光線調節用等に使用することができる。

#### 本発明 [IV] の産業上の利用可能性

本発明 [IV] により、脂肪族ポリエステル樹脂を使用して生分解性が改良された植物保護資材が容易に得られる。本発明の植物保護資材は、植物の動物による食害防止等に利用できる。

以下、本発明の[V]について説明する。

本発明は、ラクトン樹脂(a)単独もしくはラクトン樹脂(a)と他の生分解性樹脂(b)とからなるラクトン含有樹脂(c)、又は該ラクトン含有樹脂(c)と樹脂添加剤(d)からなるラクトン含有樹脂組成物(e)を成形してなる生分解性テープに関するものであり、特にラクトン樹脂(a)がポリカプロラクトンであり、他の生分解性樹脂(b)が脂肪族ポリエステルである生分解性テープに関するものである。

その組成比は、ラクトン樹脂(a)10~60重量%、他の生分解性樹脂(b)90~40重量%（ラクトン樹脂と脂肪族ポリエステルの合計は100重量%）からなり、特にポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステルの合計100重量部とタルク10~50重量部からなる生分解性テープが好ましい。

合成高分子としての脂肪族ポリエステル樹脂は、ラクトン樹脂以外のポリエステル樹脂であり、縮合重合系で得られた脂肪族ポリエステル樹脂である。

市販のジオール／脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルとしては、ポリエチ

レンサクシネート、ポリブチレンサクシネート、ポリブチレンサクシネート／アジペート等の生分解性のポリエステル樹脂、例えば、ビオノーレ#1000シリーズ、#3000シリーズ、#6000シリーズ（昭和高分子（株）製）等、ヒドロキシカルボン酸からの脂肪族ポリエステル樹脂としては、例えば、E C O P L A（カーギル社製）、ラクティ（島津製作所製）等が挙げられる。

ポリカプロラクトンとポリ乳酸を用いる場合は、配合重量比率は、99/1～1/99であり、好ましくは90/10～60/40である。

ポリカプロラクトンとジオール／脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルを用いる場合は、重量比率80/20～10/90、好ましくは50/50～20/80の範囲で配合される。

ポリ乳酸、ジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステル、ポリカプロラクトンの生分解ポリマーの三種を混合して用いる場合は、ジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステルとポリカプロラクトンの重合比率が20/8.0～80/20であり、ポリ乳酸とポリカプロラクトンの重合比率が20/80～80/20であるように配合する。

本発明では、その他共通事項に記載した生分解性セルロースエステル、澱粉、樹脂添加剤が使用される。

前記ラクトン樹脂、ラクトン樹脂組成物に対して、必要に応じて、ラクトン樹脂及び脂肪族ポリエステル樹脂以外の樹脂成分、例えば、エチレン／酢酸ビニル共重合体（EVA）やその他のポリオレフィン、水素添加スチレン－ブタジエンゴム、ポリウレタン、ポリアミド、ポリヒドロキシブチレート等が添加できる。

上記エチレン／酢酸ビニル共重合体としては、エチレン含有量10～70重量%かつ酢酸ビニル含有量30～90重量%のものが挙げられるが、好ましくは、エチレン含有量20～40重量%かつ酢酸ビニル含有量60～80重量%のものである。酢酸ビニル含有量が30重量%未満であると、破断伸びが小さくなり、酢酸ビニル含有量が90重量%を超えると、衝撃強度（アイソット衝撃値）が小さくなる。重量平均分子量としては5万～50万程度が望ましい、5万未満であると、破断強度、降伏強度が低下し、破断伸びも小さくなる。また、50万を超えると破断強度が低下する。

添加量としては、ラクトン樹脂、又はラクトン樹脂と他の生分解性樹脂との合計100重量部に対して、EVA 5～70重量部であるが、好ましくは10～30重量部である。EVAが5重量部未満であると、充分な破断伸びや衝撃強度が得られず、EVAが70重量部を超えると、本組成物の透明性が低下し、強度も大きく低下する。市販のEVAとしては、エバスレン250、310P、450P（大日本インキ社製）などが挙げられる。本発明を生分解性テープに応用した場合、EVAが添加されていると低温での収縮率が向上する（低温収縮性に優れる）ので、好ましい。

また、タルク、炭酸カルシウム等の充填剤は、ラクトン樹脂、例えばポリカプロラクトン、と脂肪族ポリエステル、例えばポリブチレンサクシネート、の合計100重量部と充填剤、例えばタルク、10～5.0重量部の比率で混合される。

樹脂組成物は、メルトフローインデックス(MI)が190℃における荷重216.0gで測定して、0.5～20g/10minが好ましく、特に1～5g/10minが適している。

上記ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂は混合して使用される。

ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂の配合重量比率は、ポリカプロラクトン70～5重量%であり、脂肪族ポリエステル樹脂が30～95重量%であり、好ましくはポリカプロラクトンの配合重量比率は、60重量%以下、特に好ましくは40～10重量%である。

脂肪族ポリエステル樹脂の配合量が90重量%を越えると生分解性が遅くなったり、逆に30重量%未満では、例えばテープに加工した場合には耐熱性が乏しい。

ポリカプロラクトンの配合割合は、上記割合を超えるときには、テープの高温時の機械的物性が不足するようになる。

本発明の生分解性テープは、ラクトン含有樹脂(c)、又はラクトン含有樹脂組成物(e)をTダイ型押出機等を使用してテープ状に成形したり、フィルム状にして得られたフィルムをテープ状に裁断したり、繊維または繊維束にしてそれらを織ったり編んだりしてテープ状に成形したり、繊維を並べて融着等により接着してテープ状にしたりして得られる。テープは他の生分解性樹脂製の材料と積

層されていたり、繊維で強化されていてもよい。

生分解性テープは、一軸又は二軸延伸されていてもよく、片側又は両側の表面に凹凸を設けて滑り止め等の効果を与えててもよく、片側又は両側の表面に粘着層、離型剤層及び／又はヒートシール層を設けることもできる。

本発明のテープは包装・梱包用テープや紐に、テープにストッパー等の部品を取り付けてバンド用に、表面に粘着層や離型層を設けて粘着テープ用に、表面にヒートシール剤を設けてヒートシールテープ用に、他の発泡体を積層して隙間テープ用に、その他セパレーター用、カバーテープ用、包装材引裂テープ用、表示用、おむつや生理用品のサイドテープ等に使用される。

#### 本発明[V]の産業上の利用可能性

本発明[V]によれば、成形性、使用時の物性、廃棄後の分解性等の点においてバランスのとれた、生分解性テープが得られ、梱包・包装用や粘着テープに使用できる。

以下、本発明[VI]について説明する。

本発明[VI]は、ポリ乳酸系樹脂(A) 85～5重量%、脂肪族ポリエステル樹脂(B) 5～50重量%、ポリカプロラクトン系樹脂(C) 1.0～45重量% ((A)+(B)+(C)の合計は100重量%である。)に(A)+(B)+(C)の合計100重量部に対して充填剤(D) 5～300重量部を混練した樹脂組成物をカード基材とする。

これにより、基材が剛性、耐久性、耐折り曲げ性、耐水性、耐薬品性、防水性、表面平滑性、光沢性、加工性および樹脂のみのブロッキング温度100℃以上の耐熱性等の適性を有し、カードが耐久性、剛度、成形加工性、機械強度、硬さ、衝撃強度、寸法安定性、耐折り曲げ性等の機械特性を保持し、磁気成分や感熱成分等の情報記録層の印刷性に優れ、これにより読み取り・書き込み装置での機械読み取り・書き込みのためのゲート特性を示す。さらに廃棄後に自然界に放置されても、向上された生分解性により、十分に自然分解可能である。

本発明で使用するポリ乳酸系樹脂(A)は、ポリ乳酸または乳酸と他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマーであり、共通事項に記載したものが使用で

きる。

本発明で使用するポリカプロラクトン系樹脂（C）は、ポリカプロラクトンのホモポリマーまたはカプロラクトンと他の脂肪族ヒドロキシカルボン酸とのコポリマーであり、共通事項に記載したものが使用できる。

また、カプロラクトンのコポリマーとしては、特開平7-304835号公報に示され、上記組成及び分子量を満たす、（a） $\epsilon$ -カプロラクトン構造単位および（b）オキセタン構造単位からなる易生分解性共重合体、あるいは、（a） $\epsilon$ -カプロラクトン構造単位および（c）ジメチルトリメチレンカーボネート構造単位からなる易生分解性共重合体であってもよい。

本発明で使用する脂肪族ポリエステル樹脂（B）としては、2官能脂肪族アルコール、好ましくは $\alpha$ 、 $\omega$ -2官能脂肪族アルコールと、2官能脂肪族カルボン酸、好ましくは $\alpha$ 、 $\omega$ -2官能脂肪族カルボン酸との重縮合で得られるポリエステル樹脂であり、共通事項に記載したものが使用できる。

本発明における樹脂の組成比は、ポリ乳酸系樹脂（A）85～5重量%、脂肪族ポリエステル樹脂（B）5～50重量%およびポリカプロラクトン系樹脂（C）10～45重量%であり、好ましくは、ポリ乳酸系樹脂（A）70～20重量%、脂肪族ポリエステル樹脂（B）10～40重量%およびポリカプロラクトン系樹脂（C）20～40重量%であり、特に好ましくは、ポリ乳酸系樹脂（A）60～40重量%、脂肪族ポリエステル樹脂（B）15～25重量%およびポリカプロラクトン系樹脂（C）25～35重量%である。

特に上記組成にすることにより、生分解性を低下させることなく、カードの硬度が増し、寸法安定性が向上し、記録層の印刷性、特に後述する磁気成分の印刷性が向上する。

ポリ乳酸系樹脂（A）が85重量%を超えると樹脂が硬くなりすぎるし、5重量%未満では剛性が得られない。ポリカプロラクトン系樹脂（C）が45重量%を超えると耐熱性が低下しブロッキングしやすくなり、10重量%未満では韌性が得られない。相溶化剤として使用される脂肪族ポリエステル（B）の比率は、5～50重量%である。脂肪族ポリエステル（B）が、50重量%を超えると生分解性、剛性、韌性および耐熱性のバランスが悪くなり、5%未満では、ポリ乳

酸系樹脂（A）とポリカプロラクトン系樹脂（C）の相溶性がよくない。

本発明に使用される充填剤（D）としては、共通事項に記載した物が使用可能である。好ましくは、炭酸カルシウム、マイカ、珪酸カルシウム、ホワイトカーボン、微粉末シリカ、石綿、陶土（焼成）、ガラス纖維等、及びこれらの混合物が例示される。充填剤が纖維状である場合は、延伸方向の折り曲げ強度が向上する。

ポリ乳酸系樹脂（A）、脂肪族ポリエステル樹脂（B）及びポリカプロラクトン系樹脂（C）の合計100重量部に対する充填剤（D）の比率は、5～300重量部、好ましくは10～200重量部、さらに好ましくは30～150重量部である。

また上記樹脂組成物には、樹脂の特性を失うことのない範囲であれば、必要に応じて各種添加剤を樹脂成分100重量部に対し、例えば、生分解性を有する可塑剤0.1から50重量部、着色防止剤0.05から3重量部、酸化防止剤0.05から3重量部、滑剤0.05から0.5重量部、その他有機顔料及び無機顔料などを添加することが可能である。無機顔料としては酸化チタン等が例示される。

次に本発明のカードを図面を用いて詳細に説明する。図VI-1は、本発明のカード1の断面図を示し、図VI-2及び図VI-3は、本発明の他の実施例によるカードの断面図を示す。

図VI-1の本発明のカード1は、カード基材2の主成分として、上記樹脂組成物を用いており、これらを構成する樹脂成分は完全生分解性を有する。なおポリエスチル類は構造上から脂肪族に分類され、本発明の脂肪族ポリエスチルは生分解性を有することが既に知られている（生分解性プラスチックのおはなし、日本規格協会59頁～66頁、1991年）。

前記カード基材2は、本発明で規定する樹脂組成物を用いることにより、剛度、成形加工性、機械強度、硬さ、衝撃強度、寸法安定性、耐折り曲げ性、表面平滑性、光沢性、耐水性、耐薬品性、防水性において、従来のポリエスチル、塩化ビニル樹脂を素材とするものと同等の特性を有する。

また本発明の組成の樹脂組成物を二軸延伸加工することにより、得られるシ一

ト状のカード基材2は、剛度、成形加工性、機械強度、衝撃強度、寸法安定性、耐折り曲げ性等の特性が向上する。

本発明のカード基材2の製造は、上記のように得られる生分解性で、熱可塑性の樹脂組成物を、通常、公知である押出法によりシート状に成形し、さらに二軸延伸加工した後、このシートをカレンダー処理する。なお、カード基材2は単層構成以外にも、同一の材料または異なる特性を有する樹脂材料からなるシート1、2、1'、3をそれぞれ作製し、カード基材を図VI-3に示すカード1'1のような多層構成としてもよい。

上記のようにして得られたカードに対して、従来の紙・プラスチックカードの場合と同様な印刷・加工法を用いることができる。カード基材2にオフセット印刷、スクリーン印刷、グラビア印刷等の印刷法により、文字、絵柄などの可視情報・デザイン部3を印刷し、打抜機を用いてカードサイズに加工することによりカードが製造される。

さらに本発明のカードには、図VI-1に示す磁気記録層4や、図VI-2に示す感熱記録層5などの情報記録層を形成することができる。この磁気記録層4と感熱記録層5は同一カード上に形成することもできる。なお、磁気記録層4の形成方法は磁気記録材料をバインダーなどに分散した塗液を塗布するか、磁気記録層を形成したシートを積層する等である。同様に感熱記録層は5は公知の感熱記録材料、例えば感熱ロイコ染料、感熱ジアゾ染料等からなる塗液の塗布やスズ、アルミニウム等の低融点金属薄膜により形成することができる。

本発明において、前記生分解性樹脂の組成物を使用することにより、基材への情報記録層、特に磁気記録層の印刷による形成性が向上する。

本発明で提供されるカードを構成する樹脂のみの組成物の生分解性は、下記JIS K 6950で規定する都市下水汚泥中の4週間培養後の分解率が20%、好ましくは30%、さらに好ましくは60%を上回る。また本発明で提供される生分解性樹脂組成物は、従来のポリオレフィンの代替として広範な用途に使用することができる。特に環境に放置されやすい物品用途に用いることが好ましい。

#### 本発明[VI]の産業上の利用可能性

以上述べたように本発明のカードは、脂肪族ポリエステル樹脂(B)を相溶化

剤に使用することにより、ポリ乳酸系樹脂（A）とポリカプロラクトン系樹脂（C）の相溶性がよくなり、樹脂のみの組成物は、生分解性、剛性、韌性およびプロッキング温度100℃以上の耐熱性に優れ、これらの樹脂に充填剤を添加することにより、剛度、成形加工性、機械強度、硬さ、衝撃強度、寸法安定性、耐折り曲げ性等の機械特性に優れ、機械読み取り・書き込み機に用いられることが可能なゲート特性を有するとともに、このカードが廃棄時に焼却されずに自然界に放置されても、微生物などによる生分解性が一層向上しているため、廃棄による環境への影響を少なくすることができるものである。

また、機械特性に優れるため、使用的する生分解性樹脂の厚さ、すなわち使用量を少なくすることができ、製造コストの低減が可能となり、しかも従来のプラスチックを用いた場合とほぼ同じ強度・耐性を有するため、現状の使い切りカードなどの用途における使用にも十分に耐えられるものである。

また本発明のカードに用いられる生分解性樹脂は、従来のプラスチックに比べると物性、加工性で劣る面もあるが、その分解性を低下させない程度に添加剤や非分解性のプラスチックを混合することにより物性、加工性を向上させることも可能である。

以下、本発明の[VII]について説明する。

本発明の生分解性積層体は、前記脂肪族ポリエステル樹脂単独、又は該脂肪族ポリエステル樹脂と前記ラクトン樹脂とからなる生分解性樹脂層（1）と、紙、パルプシート及びセルロース系フィルムからなる群から選ばれた1以上のシート状物（2）とからなる。

脂肪族ポリエステル樹脂と前記ラクトン樹脂とからなる生分解性樹脂層（1）の樹脂組成は、ポリカプロラクトンを例にとると以下のようになる。

ポリカプロラクトンとジオール／脂肪族ジカルボン酸の脂肪族ポリエステル樹脂の混合物を用いる場合は、ポリカプロラクトン／脂肪族ポリエステル樹脂の重量比率0／100～80／20、好ましくは0／100～50／50の範囲で配合される。

ポリカプロラクトンとポリ乳酸の混合物を用いる場合は、ポリカプロラクトン

／脂肪族ポリエステル樹脂配合重量比率は、0／100～60／40、好ましくは0／100～50／50の範囲である。

ポリ乳酸、ジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステル、ポリカプロラクトンの生分解ポリマーの三種を混合して用いる場合は、ジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステルとポリカプロラクトンの重量比率が20／80～80／20であり、ポリ乳酸とポリカプロラクトンの重量比率が20／80～80／20であるように配合する。

脂肪族ポリエステル樹脂の配合量が上記範囲未満では、積層体に加工した場合には耐熱性が不十分になる場合がある。

前記生分解性セルロースエステルのフィルムは、シート状物(2)としても生分解性樹脂層(1)としても使用できる。

前記澱粉の添加量は特に限定されるものではないが、上記添加目的を効果的に達成するためには、脂肪族ポリエステル樹脂単独、又はラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂の合計量100重量部に対して、10～80重量部が好ましいが、25～50重量部の範囲が特に好ましい。

本発明においては、生分解性樹脂に前記樹脂添加剤を配合することができる。

前記滑剤の配合量は、脂肪族ポリエステル樹脂単独、又はラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂との合計100重量部に対し、滑剤を0.05～5重量部、好ましくは、0.1～3重量部を添加する。0.05重量部未満であると効果が充分でなく、5重量部を超えるとロールに巻きつかなくなり、物性も低下する。

これら可塑剤の添加量としては、脂肪族ポリエステル樹脂単独、又はラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂との合計100重量部に対して、3～30重量部の範囲が好ましい。さらに、好ましくは5～15重量部である。3重量部未満であると、破断伸びや衝撃強度が低くなり、また30重量部を超えると、破断強度や衝撃強度の低下を招くので好ましくない。

前記熱安定剤の添加量としては、脂肪族ポリエステル樹脂単独、又はラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂との合計100重量部に対して、0.5～10重量部の範囲で、好ましくは、0.5～5重量部の範囲である。上記範囲で熱安定剤を用いると、衝撃強度(ダート衝撃値、又はアイソット衝撃値)が向上し、破

断伸び、破断強度、衝撃強度のばらつきが小さくなる効果がある。

前記脂肪族ポリエステル樹脂単独、ラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂との組成物又は更に前記各種添加剤を加えた組成物に対して、必要に応じて、架橋剤、除草剤等を添加することができる。

前記微粉末シリカは、本発明では脂肪族ポリエステル樹脂またはポリカプロラクトンとの混合物中に加熱混練され、この時、かなりの高い剪断力が作用し二次凝集粒子がほぐされ、製品の積層体のプロッキング防止効果を発揮する。

微粉末シリカの添加量は、樹脂量100重量部に対して0.1～3重量部の範囲で添加される。

主要ポリマー成分としてのポリカプロラクトンや脂肪族ポリエステル樹脂は、通常ペレットもしくはビーズ状で供給される。嵩比重の極めて小さい微粉末シリカ等を均一に混合する時、どうしてもペレットもしくはビーズの表面をウェットにしなければならない。ウェッティング剤としての流動パラフィンの添加量は、ポリカプロラクトン及び脂肪族ポリエステル樹脂の合計量100重量部に対して、0.1～3重量部、望ましくは0.2～0.7重量部の範囲で添加される。3重量部を超えるとタンブラーの内面がべたついて安定な製造が困難となり、0.1重量部未満では効果が少ない。

これらの生分解促進剤も1種又は2種以上併用できる。

本発明に用いられる生分解性樹脂層(1)を得るための樹脂または樹脂組成物のメルトフローインデックスは、0.5～100g/10min、好ましくは1～20g/10min、特に好ましくは1～5g/10minである。

生分解性樹脂層(1)の厚さは、目的に応じて選択され、特に制限はないが、例えば0.1μm～10mm、好ましくは1μm～1mm、特に好ましくは10μm～0.1mmである。

本発明において使用されるシート状物(2)としては、自然環境下に分解できる物であればよく、紙、パルプシートまたはセルロースフィルム等が挙げられる。

本発明の生分解性積層体を得るには、脂肪族ポリエステル含有樹脂、又は脂肪族ポリエステル含有樹脂組成物をTダイ型押出機等を使用して、フィルムに成形し、得られたフィルムを紙等にラミネートして製造することができる。

上記フィルムは、一軸又は二軸延伸されていてもよい。

あるいは脂肪族ポリエステル含有樹脂、又は脂肪族ポリエステル含有樹脂組成物を溶融または溶媒に溶解して紙の上に塗布しても製造することができる。

また、本発明の生分解性積層体の構成は、一枚の生分解性樹脂層（1）と一枚のシート状物（2）からできていても、二枚の生分解性樹脂層（1）の間に一枚のシート状物（2）が挟まれていても、二枚のシート状物（2）の間に一枚の生分解性樹脂層（1）が挟まれていても、生分解性樹脂層（1）とシート状物（2）が交互に複数積層されていてもよい。

本発明の生分解性積層体は、一般包装材料、コンポストバッグ、マルチフィルム、紙器類、カップ（食品用以外）等に使用される。

本発明の生分解性積層体は、生分解性樹脂層（1）により防水性とヒートシール性が付与される。また、生分解性樹脂層（1）の生分解性が良いので、自然環境下に放置されると1年以内に形状を留めなくなる。

#### 本発明[VII]の産業上の利用可能性

本発明[VII]によれば、成形性、使用時の物性、廃棄後の分解性等の点においてバランスのとれた、生分解性積層体が得られた。

また、全体を生分解性樹脂で製造する場合に比べて、紙を使用する分だけ原料費が安い。

以下、本発明の[VIII]について説明する。

本発明の生分解性積層フィルムは、少なくとも生分解性樹脂層（1）及び該生分解性樹脂層（1）と異なる種類の生分解性樹脂層（2）が積層されてなる。

従って、生分解性樹脂層（1）及び生分解性樹脂層（2）が交互に多数積層されてなる積層フィルムも含まれる。生分解性樹脂層（1）及び生分解性樹脂層（2）は内層に設けられても、外層に設けられても構わない。好ましい例としては生分解性樹脂層（1）と生分解性樹脂層（2）が積層されたもの又は生分解性樹脂層（1）の両側に生分解性樹脂層（2）が積層されたものが挙げられる。

また、本発明の生分解性積層フィルムは、少なくとも生分解性樹脂層（1）の片側に該生分解性樹脂層（1）と異なる種類の生分解性樹脂層（2）が積層され、

生分解性樹脂層（1）の他の側に該生分解性樹脂層（1）及び該生分解性樹脂層（2）と異なる種類の生分解性樹脂層（3）が積層されてなる。

したがって、生分解性樹脂層（1）、生分解性樹脂層（2）及び生分解性樹脂層（3）が、互いに相隣る種類が異なるように多数積層されてなる積層フィルムも含まれる。生分解性樹脂層（1）、生分解性樹脂層（2）及び生分解性樹脂層（3）の積層の順番には特に制限はなく、またそれぞれの層はいずれも内層に設けられても、外層に設けられても構わない。好ましい例としては生分解性樹脂層（1）の片側に生分解性樹脂層（2）が、生分解性樹脂層（1）の他の側に生分解性樹脂層（3）が積層されたものが挙げられる。

本発明において、生分解性樹脂層（1）、生分解性樹脂層（2）、又は生分解性樹脂層（3）を構成する生分解性樹脂としては、脂肪族ポリエステル樹脂、ラクトン樹脂、セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、ポリアミド、ポリアミドエステル等、又はこれらの混合物が挙げられる。

脂肪族ポリエステル樹脂、ラクトン樹脂、ポリカプロラクトンとしては、前記共通事項に記載されたものが使用される。

ポリビニルアルコールとしては、ケン化度には特に制限はなく、市販のものが使用可能である。ポリビニルアルコールとしては、数平均分子量が50,000～1,000,000、好ましくは100,000～500,000のものである。

本発明においては、一つの生分解性樹脂層内において、脂肪族ポリエステル樹脂、ラクトン樹脂、セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコールを混合使用することもできる。

ポリカプロラクトンとジオール／脂肪族ジカルボン酸の脂肪族ポリエステル樹脂の混合物を用いる場合は、ポリカプロラクトン／脂肪族ポリエステル樹脂の重量比率0／100～80／20、好ましくは0／100～50／50の範囲で配合される。

ポリカプロラクトンとポリ乳酸の混合物を用いる場合は、ポリカプロラクトン／脂肪族ポリエステル樹脂配合重量比率は、0／100～60／40、好ましくは0／100～50／50の範囲である。

ポリ乳酸、ジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステル、ポリカプロラクトンの生分解ポリマーの三種を混合して用いる場合は、ジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステルとポリカプロラクトンの重量比率が20／80～80／20であり、ポリ乳酸とポリカプロラクトンの重量比率が20／80～80／20であるように配合する。

脂肪族ポリエステル樹脂の配合量が上記範囲未満では、積層フィルムに加工した場合には耐熱性が不十分になる場合がある。

本発明においては、生分解性樹脂層には、前記共通事項に記載した澱粉、セルロース、紙、パルプ、綿、毛、絹、カラギーナン、キチン・キトサン質、椰子殻粉末、クルミ殻粉末等の植物物質微粉末又はこれらの混合物を添加することができる。

本発明においては、生分解性樹脂には、前記共通事項に記載した樹脂添加剤を配合することができる。樹脂添加剤としては、可塑剤、熱安定剤、滑剤（液状滑剤を含む）、ブロッキング防止剤（微粉末シリカ等）、核剤、光分解剤、生分解促進剤、自動酸化剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、難燃剤、流滴剤、耐水化剤、抗菌剤、防臭剤、脱臭剤、除草剤、炭酸カルシウム等の充填材、增量剤、着色剤、架橋剤、又はこれらの混合物が挙げられる。

特に、光分解促進剤、自動酸化剤等の添加は、農業用フィルムとして機能する所望の期間経過の頃に該フィルムに脆性を付与し、鋤込み易くする上で好ましい方法である。

本発明に用いられる生分解性樹脂のメルトフローインデックス（M I）は、190°Cにおける荷重2,160gで測定して、0.5～100g／10min、好ましくは1～20g／10min、特に好ましくは1～5g／10minである。

生分解性積層フィルム及び農業用フィルムにおいては、フィルムはシートも含む。

生分解性樹脂層（1）、（2）又は（3）の厚さは、目的に応じて選択され、特に制限はないが、例えば1μm～3mm、好ましくは10μm～1mm、特に好ましくは15μm～0.5mmである。

本発明の生分解性積層フィルムを得るには、生分解性樹脂層（1）、生分解性樹脂層（2）、又は生分解性樹脂層（3）に対応する各々の生分解性樹脂又は生分解性樹脂組成物を各々フィルムにした後、それらを熱融着又は接着剤により積層してもよいが、好ましくは共押出機に供給して、積層フィルムに成形する。

共押出成形方法としては、従来の二色又は三色共押出方法等が使用できる。

本発明の生分解性積層フィルムは、一軸又は二軸延伸されていてもよい。延伸倍率は、1～10倍、好ましくは1～5倍、さらに好ましくは1～2倍である。

本発明の生分解性積層フィルムにおいては、生分解性樹脂層（1）、生分解性樹脂層（2）、又は生分解性樹脂層（3）がそれぞれ結晶性樹脂からなることが好ましく、特にそれら層間の樹脂の結晶化度や結晶化速度に差があるものが好ましい。結晶化度又は結晶化速度に差があると、各層の分子配向が乱れやすい。

本発明の生分解性積層フィルムは、フィルムの引裂強度が、同じ厚みで比較して、生分解性樹脂層（1）、生分解性樹脂層（2）、及び生分解性樹脂層（3）の各単層フィルムのいずれよりも高いことが特徴の一つである。

本発明の生分解性積層フィルムは、そのまま、又はヒートシールにより幅方向に接続して幅広のフィルムとなし、農業用マルチフィルム又は農業用マルチシート（以下、農業用フィルムと称する。）として使用できる。農業用フィルムは、地温の激変制御、雑草の繁茂抑制、養分の徐放等の作用により、作物の収穫量向上を目的として使用されるものである。また、特に米とか果実等の農作物の収穫技術の向上のためのハウス栽培用屋根シート、土壤敷設用マルチシート、苗代被覆用カバーに使用される。

農業用フィルムには、黒色、銀色、白色等の着色を施したり、表面にアクリル系の樹脂をコーティングして透明性、耐光性、耐傷性、耐ブロッキング性を有するようにしてもよい。

本発明の、農業用フィルムは必要な期間使用後はフィルムの強度が低下し、土壤の中に鋤込み易くなり、しかも土壤中では微生物により完全分解するので、回収処理が不要である。

本発明の農業用シートは、生分解性と成形性、機械物性、特に引き裂き性、ヒートシール性が優れている。

本発明の生分解性積層フィルムは、生分解性が良いので、自然環境下に放置されると1年以内に形状を留めなくなる。

#### 本発明[VIII]の産業上の利用可能性

本発明[VIII]によれば、生分解性に優れ、フィルム自体の成形性が良好で、層間の接着強度（積層性）が良く、得られた積層フィルムの引裂強度が向上した、生分解性積層フィルム及びそれを使用した農業用生分解性フィルムが得られる。

以下、本発明[IX]について説明する。

本発明[IX]は、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトンを1～200重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物からなる層（A）、及びラクトン樹脂単独又はラクトン樹脂とラクトン樹脂以外の生分解性樹脂との組成物からなり、該ラクトン樹脂が単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものである層（B）からなる生分解性多層フィルム又はシート（本発明では、特に区別しない限り、両者を単に多層フィルム・シートと称する。）に関するものである。ラクトン樹脂は、好ましくはポリカプロラクトンである。従って、以下、ポリカプロラクトン以外の生分解性樹脂とは、ラクトン樹脂以外の生分解性樹脂と同じである。

なお、多層フィルム・シートは積層フィルム・シート、複層フィルム・シートとも言われる。

本発明で使用する脂肪族ポリエステル樹脂としては、前記の脂肪族ポリエスチル樹脂及び／又はウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂のいずれも使用できる。

本発明で使用するポリカプロラクトンとしては、前記のものが使用できる。

（層（A）を構成する生分解性ポリエステル樹脂組成物）

脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの配合割合は、前記のものが使用でき、それらを混練する場合も前記の方法が使用できる。

また上記生分解性ポリエステル樹脂組成物には、樹脂成分の生分解性を阻害しない限り、前記無機充填剤を添加することができる。

（層（B）を構成するラクトン樹脂とラクトン樹脂以外の生分解性樹脂との組成

物)

ラクトン樹脂としては前記ラクトン樹脂が使用できる。ラクトン樹脂は、好ましくはポリカプロラクトンである。従って、以下、ポリカプロラクトン以外の生分解性樹脂とは、ラクトン樹脂以外の生分解性樹脂と同じである。

ラクトン樹脂以外の生分解性樹脂としては、ラクトン樹脂に配合して組成物として目的のフィルム・シートに成形され得る樹脂であれば特に限定されず各種公知の樹脂が使用されるが、例えば、前記脂肪族ポリエステル、前記生分解性セルロースエステル、前記ポリペプチド、前記澱粉等が好ましく例示できる。これらは一種を単独で使用することも二種以上を併用することもできる。

このような生分解性樹脂組成物としては、好ましくはラクトン樹脂に合成脂肪族ポリエステル樹脂を添加してなるもの、更には脂肪酸アミドを添加してなるものである。以下、ラクトン樹脂に合成脂肪族ポリエステル樹脂及び脂肪酸アミドを添加してなる組成物を例に本発明を説明するが、ラクトン樹脂を単独で用いる場合、ラクトン樹脂とラクトン樹脂以外の生分解性樹脂との組成物の場合も同様である。

#### (放射線処理されるラクトン樹脂)

放射線処理されるラクトン樹脂は、前記のラクトン樹脂であり、特に常温で軟化しないものが好ましく、この観点から高分子量であって融点が60℃程度の、安定した性能が得やすいポリカプロラクトンが好適である。

本発明の好ましい例として、層(A)を構成するラクトン樹脂及び/又は層(B)を構成するラクトン樹脂が所定の放射線照射処理をしたものであるが、好ましくは層(B)を構成するラクトン樹脂が放射線照射処理をしたものである。

本発明に用いられる放射線処理されたラクトン樹脂又は放射線処理されたラクトン樹脂含有組成物としては、予めラクトン樹脂単独に所定の放射線照射処理をしたもの、これに合成脂肪族ポリエステル樹脂を加えて得られる樹脂組成物の他、ラクトン樹脂と合成脂肪族ポリエステル樹脂を混合して同様の放射線照射処理をした後に残成分を混合して得られる樹脂組成物、ラクトン樹脂、合成脂肪族ポリエステル樹脂及び必要に応じて添加剤を混合して上記放射線照射処理をして得られる樹脂組成物も含まれる。

更に混合して放射線照射処理する態様としては、成形原料としての組成物（例えばペレット又はペレット製造のため混練後のストランド等）に照射する態様の他、成形中の組成物に照射する態様も含まれる。成形物の生分解性向上のためには、放射線照射処理をして得られるラクトン樹脂を含有する樹脂組成物、例えばペレットを用いて成形することが好ましい。

生分解性樹脂組成物には、更に、前記液状滑剤、微粉末シリカ及び／又は澱粉を添加することができ、所定の放射線照射処理はこれらの添加後に行つてもよい。同様に本発明の生分解性樹脂組成物には、可塑剤、光分解促進剤、生分解促進剤等の樹脂添加物を配合することができる。

生分解性樹脂組成物において用いられる合成脂肪族ポリエステル樹脂とは、ラクトン樹脂以外のポリエステル樹脂であり、前記脂肪族ポリエステル樹脂を含む縮合重合系で得られた脂肪族ポリエステル樹脂及び／又はウレタン結合を含むである。

本発明に係る生分解性樹脂組成物を構成する各成分の好ましい配合比について説明する。

まず、ラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂の配合比は、前者の70～5重量%に対して後者の30～95重量%（両者の合計100重量%）が好ましいが、この場合前者の上限を60重量%以下にとることが特に好ましく、前者の40～10重量%に対して後者の60～90重量%の範囲が好適である。

この場合、ラクトン樹脂が70重量%を超えるとフィルム等成形物の高温時の機械的物性が低下傾向を示し、5重量%未満では生化学的分解に基づく崩壊性が低下する可能性を有する。この傾向は40～10重量%の範囲から外れた場合も同様のことが言える。

一方、脂肪族ポリエステル樹脂の配合量が95重量%を超えると生分解性が遅くなる傾向にあり、逆に30重量%未満では、例えばフィルムに加工した場合は耐熱性が低下する可能性がある。この傾向は60～90重量%の範囲から外れた場合も同様のことが言える。

又、脂肪酸アミドを添加する場合には、前記配合割合で配合される。

本発明に係る生分解性樹脂組成物には、更に必要に応じて前記液状滑剤、前記

微粉末シリカ、前記澱粉等が添加される。

このような使用目的を有する液状滑剤の添加量は、ラクトン樹脂及び脂肪族ポリエステル樹脂の合計量100重量部に対して、好ましくは0.1～3重量部、より好ましくは0.2～0.7重量部の範囲で添加される。添加量が3重量部を超えると液状滑剤が混合用タンブラーの内面に多量に付着し、べたついて安定な混合が難しくなることがあり、0.1重量部未満ではウェッティング剤としての効果が充分には発揮できないことがある。この傾向は、より好ましい0.2～0.7重量部の範囲外についても見られる。

微粉末シリカの使用目的は、本発明に係る多層フィルム・シートのプロッキング防止を図ることにある。

添加方法としては、本発明に係るラクトン樹脂を含む樹脂組成物、ラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂とからなる組成物又は更に脂肪酸アミドを添加してなる樹脂組成物に加熱混練される方法が最も好ましく、かなりの高い剪断力が作用し二次凝集粒子がほぐされ、フィルムのプロッキング防止効果を発揮する。

なお、微粉末シリカの添加量は、ラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂との混合物100重量部に対して0.1～3重量部の範囲が上記効果の発揮の点で最も好ましい。

本発明に係る樹脂組成物には各種澱粉が添加され得る。澱粉の添加量は特に限定されるものではないが、分解性を効果的に達成するためにはラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂の合計量100重量部に対して、10～80重量部が好ましいが、25～50重量部の範囲が特に好ましい。

#### (放射線照射処理)

本発明に係る放射線照射処理は、後記する条件に従い、粉末状又はペレット状のラクトン樹脂単独、ラクトン樹脂と合成脂肪族ポリエステル樹脂とからなる組成物、ラクトン樹脂と脂肪酸アミドのような添加物とからなる組成物、ラクトン樹脂と合成脂肪族ポリエステル樹脂と添加物とからなる組成物に対して行われる。なお、これら組成物の場合は、粉末状又はペレット状の各成分の単なる混合物でもよいが、適宜混練した状態の混合物を粉末、又はペレット化したものがより好ましい。更に後記照射処理時のラクトン樹脂の温度に関する条件を満たすように、

フィルムまたはシート成形中に照射処理をしてもよい。

照射量は、高分子材料の橋かけ構造導入の目安になるラクトン樹脂のゲル分率を一つの尺度として決められる。照射量が低い場合、橋かけまで進まず、橋かけの前駆体としての分岐構造が生成し、分岐構造が多いとアセトンに不溶になる部分ができ、分岐構造が少ないとアセトンに溶解するものと考えられる。本発明では、ゲルは生成しなくても、分岐構造の導入により、融点の上昇、メルトイソインデックス (M I) の減少及び／又は溶融張力 (M T) の増加が生じ、加工性を改善することができる。

本発明では、放射線処理されたラクトン樹脂は、分岐構造が導入されているか又はゲル分率が 0.01 ~ 10%、好ましくは 0.05 ~ 5.0% であり、橋かけが生じて融点が高くなり、引張強度、引裂強度が向上し、金型からの離型性、ロール付着が低下し、透明性が高くなる。

また、初めに低線量で照射し、後の段階で高線量で照射する態様も含まれ、例えばペレット段階ではゲル分率 0.01 ~ 10%、好ましくは 0.05 ~ 5.0% になるように照射し、成形中又は成形後 5 ~ 90%、好ましくは 10 ~ 90% になるように照射することができる。

これにより、未照射のものよりも溶融粘度が高くなるので、より高温度で形状を保持して再度照射することができて、橋かけが高い確率で起こり、耐熱性が向上する。

本発明に係る放射線照射処理は、温度に限定されず常温でもよいが、ラクトン樹脂の粉末又はペレットを融点 (PCL では 60°C) 以上で融解後結晶化に至らない温度 (PCL では 50 ~ 35°C) まで冷却した状態で行われてもよい。この状態で上記処理をすることにより、低い線量で極めて高いゲル分率のものが得られる。ここに言う「結晶化に至らない」とは、正確には特定できなが、架橋が非結晶部で起こるため、非結晶状態であることが優位である状態をいう。室温状態におけるよりも結晶化度が低ければ、それに応じた照射効果はある。

なお、ラクトン樹脂単独での処理ではなくて、他の成分とからなる前記種々の組成物での処理の場合においても上記ラクトン樹脂成分の溶融状態のみを考慮すれば充分である。

本発明に係る放射線照射処理に使用される放射線源としては、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、X線、電子線、紫外線等を使用することができるが、コバルト60からの $\gamma$ 線、電子線、X線がより好ましく、中でも該 $\gamma$ 線とか電子加速器の使用による電子線照射処理が高分子材料の橋かけ構造導入には最も便利である。

本発明におけるラクトン樹脂の放射線処理の効果である橋かけ反応は、線量の増加とともに該橋かけ度が大きくなる。放射線の線量率は特に限定されるものではないが、高いほど生産効率は向上するので好ましい。なお、放射線処理時の雰囲気は特に限定されるものではないが、酸素濃度が低いほど照射線量を少なくすることができるので有利である。

本発明に係る上記特定の放射線照射処理をした、ラクトン樹脂、又はラクトン樹脂組成物の溶融流動性は、該樹脂組成物がフィルム成形に供することができれば特に限定されるものではないが、フィルム・シート成形には、メルトフローインデックス(MI) (190°Cにおいて荷重2, 16.0 gで測定) が0.5~2.0 g/10 minであることが好ましく、特に1~5 g/10 minが適している。

前記生分解性樹脂組成物又は更に前記各種添加剤を加えた組成物に対して、必要に応じて、ラクトン樹脂及び脂肪族ポリエステル樹脂以外の樹脂成分(例えば、エチレン共重合体やその他のポリオレフィン、水素添加スチレンーブタジエンゴム、ポリウレタン、ポリアミド、ポリヒドロキシブチレート等)、前記澱粉以外の天然高分子(例えば、多糖類系高分子、セルロース系高分子、タンパク質系高分子等)、や前記樹脂添加剤を添加することができる。

特に、光分解促進剤、自動酸化剤等の添加は、所望の期間経過の頃に該フィルムに脆性を付与する上で好ましい方法である。

前記生分解性樹脂組成物に前記各種添加剤を加えてなる配合組成物を得る方法としては、従来使用してきた各種方法が適用でき、特に限定されるものではない。

得られた粉末又はペレット状の添加剤含有樹脂組成物は、放射線照射処理のない従来のラクトン樹脂又はその組成物に比較して、その架橋構造に基づくと考えられる溶融粘度の向上により、インフレーション法、T-ダイ法等、従来の各種

の成形方法により成形してフィルム又はシートに加工することができる。

#### (多層フィルム・シート)

本発明の生分解性多層フィルムシートは、前記脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトンを1~200重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物からなる層(A)、及び放射線処理されたラクトン樹脂、又は該放射線処理ラクトン樹脂とラクトン樹脂以外の生分解性樹脂との組成物からなる層(B)からなる。

多層フィルムシートの構成は、1つの層(A)と1つの層(B)からなるもの、2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるもの、層(A)と層(B)が交互に複数設けられたもの等が例示できるが、特に2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるものが好ましい。この場合、(B)層を挟む二つの層(A)の組成は、同じものでも異なるものでもよい。

生分解性は層(B)の方が層(A)よりも速い。従って、同じ厚さのフィルム・シートを比較すると、層(A)のみからなるフィルム・シートよりも、2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるフィルム・シートの方が生分解性が良好である。

また、2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるフィルム・シートは横方向の引張強度が向上する。

多層フィルム・シートの厚さは、特に制限はないが、例えば、フィルムの場合には $1\text{ }\mu\text{m} \sim 1\text{ mm}$ 、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m} \sim 0.5\text{ mm}$ 、シートの場合には $0.1\text{ mm} \sim 10\text{ mm}$ 、好ましくは $0.5\text{ mm} \sim 5\text{ mm}$ で使用することができる。層(A)と(B)層の厚さの比率は特に制限はなく、目的に応じて決められる。また、層(B)を挟む二つの層(A)の厚さは、同じものでも異なるものでもよい。

#### (多層フィルム・シートの成形方法)

多層フィルム・シートは、共押出し法により、前記層(A)を形成させるための生分解性ポリエステル樹脂組成物と、層(B)を形成させるための放射線処理されたラクトン樹脂単独又は放射線処理ラクトン樹脂とラクトン樹脂以外の生分解性樹脂との組成物を原料に使用して、従来の方法により成形することができる。例えば、共押出機を使用すれば、Tダイ、インフレーション法により多層フィ

ルム又はシートを、プロー成形により多層押出し成形品を、プロファイル成形により異形押出し品を、その他多層パイプ、チューブ被覆成形品を製造することができる。共押出しの場合には、多層シートではフラットなマニフォールドダイが使用され、多層フィルムではフラットダイ又はサーキュラダイが使用できる。

また、多層フィルム・シートは、上記各層（A）及び（B）に相当するフィルム・シートを、Tダイ法、インフレーション法、カレンダー法、キャスト法等により個々に成形し、それらを接着又は融着させて製造してもよい。

多層フィルム・シートは、1軸または2軸延伸されていてもよい。

#### （用途）

本発明で提供される生分解性多層フィルム・シートは、従来のポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂等の代替として広範な用途に使用することができる。

例えば、フィルムの用途としては、バッグやパウチ用等の完成包装材用；畜肉、水産加工品等の自動包装用等の深絞り用；加熱収縮により包装するシュリンクフィルム用；密着包装等のスキンパック用；その他の樹脂との共延伸・熱固定フィルム用、金属箔との熱固定フィルム用等が挙げられる。シートの用途としては、食品容器2次加工用；ボトルを含め一般容器用、表面材用、光透過材用、引っ越し材料等の工業用等が挙げられる。

これらの多層製品は、フィルム・シートで説明したが、チューブ、パイプ、コーティング材料、模様入り成形品、ケーブル、その他の異形成形品に応用できることは言うまでもない。特に環境に放置されやすい物品、用途に用いることがほしい。

#### 本発明 [IX] の産業上の利用可能性

本発明 [IX] により、縦、横共に十分な引張強度を有し、生分解性の速い多層フィルム及びシートが得られる。

本発明で提供される生分解性多層フィルム・シートは、J I S K 6 9 5 0 で規定する都市下水汚泥中での4週間培養後の分解率が20%、好ましくは30%を上回る。

以下、本発明の[X]について説明する。

本発明[X]では、脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの組成物を成形してなる、フィルム厚みが5～25μmである生分解性フィルムであり、構成成分の該脂肪族ポリエステル樹脂、該ポリカプロラクトン、又は該組成物のいずれかがMT 2g以上あり且つMFR 1～9g／10分であることを特徴とする。

以下、構成成分について説明する。

#### 脂肪族ポリエステル樹脂（I）

脂肪族ポリエステル樹脂（I）は、MT 2g以上、好ましくは5～10g、特に好ましくは破断（袋にしたときには破袋）が起こらないものであり、且つMFR 1～9g／10分、好ましくは2～7g／10分、特に好ましくは2～5g／10分である。また、融点が100℃以上で、熱可塑性を有するものが好ましい。

脂肪族ポリエステル樹脂（I）は、脂肪族ジカルボン酸（a）と脂肪族ジオール（b）と3官能以上の脂肪族ポリカルボン酸（c）及び／又は3官能以上の脂肪族ポリオール（d）からなる脂肪族ポリエステル（I'）、又は脂肪族ジカルボン酸（a）と脂肪族ジオール（b）とからなる直鎖型脂肪族ポリエステル（I）をジイソシアネート及び／又は3官能以上のポリイソシアネートにより変性して得られた脂肪族ポリエステル（I''）、あるいはこれら（I'）と（I''）の混合物である。

上記脂肪族ポリエステル樹脂（I'）は、炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ジカルボン酸（a）、炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ジオール（b）、並びに3官能以上の脂肪族ポリカルボン酸（c）及び／又は3官能以上の脂肪族ポリオール（d）とのポリエステルである。ここで、3官能以上の脂肪族ポリカルボン酸（c）は炭素数1～10の直鎖又は分岐のものであり、3官能以上の脂肪族ポリオール（d）は炭素数1～10の直鎖又は分岐のものである。

脂肪族ポリエステル樹脂（I'）中の脂肪族ジカルボン酸（a）と脂肪族ジオール（b）の比率は、脂肪族ジカルボン酸（a）：脂肪族ジオール（b）=30：70重量%～80：20重量%であり、脂肪族ポリオール（d）及び／又は脂肪族ポリカルボン酸（c）は多官能分岐剤または部分架橋剤として作用し、上記脂

肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールの合計100重量部に対して、0.01～20重量部、好ましくは0.1～5重量部が用いられる。

脂肪族ジカルボン酸（a）としては、前記共通事項に記載のものが挙げられる。

脂肪族ジオール（b）としては、前記共通事項に記載のものが挙げられる。

脂肪族ポリカルボン酸（c）としては、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸等が挙げられる。

脂肪族ポリオール（d）としては、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、3-メチルペンタントリオール等が挙げられる。

上記脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールの組み合わせとしては、具体的には、コハク酸及び／又はアジピン酸と1,4-ブantanジオール；コハク酸とエチレングリコール；シュウ酸とネオペンチルグリコール；シュウ酸と1,4-ブタジオール；シュウ酸とエチレングリコールが例示できるが、好ましくはコハク酸と1,4-ブantanジオールである。

上記脂肪族ポリエステル樹脂（I'）の特に好ましい樹脂としては、コハク酸、1,4-ブantanジオール、少量のトリメチロールプロパンから得られるポリエステル樹脂である。

脂肪族ポリエステル樹脂（I'）の数平均分子量としては、1,000～500,000、好ましくは50,000以上、更に好ましくは100,000以上の範囲である。

このようにすることにより、MT 2 g以上であり且つMFR 1～9 g／10分である脂肪族ポリエステル樹脂（I'）が得られる。

上記脂肪族ポリエステル樹脂（I''）は、炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ジカルボン酸（a）、炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ジオール（b）とかなる直鎖型脂肪族ポリエステル（i）を後述するジイソシアネート（e）及び／又は3官能以上のポリイソシアネート（f）により変性したものである。

直鎖型脂肪族ポリエステル（i）は、上記脂肪族ポリエステル樹脂（I'）で述べた炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ジカルボン酸（a）と炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ジオール（b）からなる脂肪族ポリエステル、あるいは、

合成ポリ乳酸等の生分解性のポリエステル樹脂、特開平9-235360号、同9-233956号各公報記載の三元共重合体の脂肪族ポリエステル、特開平7-177826号公報記載の乳酸とヒドロキシカルボン酸共重合体、 $\epsilon$ -カプロラクトンと $\epsilon$ -カプロラクタムより合成されるポリアミドエステル樹脂、ポリアミノ酸樹脂等が挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸（a）と脂肪族ジオール（b）からなる直鎖型脂肪族ポリエステル（i）としては、コハク酸及び／又はアジピン酸と1, 4-ブタンジオール；コハク酸とエチレングリコール；シュウ酸とネオペンチルグリコール；シュウ酸と1, 4-ブタンジオール；シュウ酸とエチレングリコールからの脂肪族ポリエステル樹脂が例示できるが、好ましくはコハク酸と1, 4-ブタンジオールの脂肪族ポリエステル樹脂である。

直鎖型脂肪族ポリエステル（i）のMFRは通常2.0～6.0 g／10分であり、MTは0.5～2.0 gである。

直鎖型脂肪族ポリエステル（i）の数平均分子量としては、1, 000～50, 000、好ましくは10, 000以上、更に好ましくは50, 000以上の範囲である。

直鎖型脂肪族ポリエステル（i）はジイソシアネート（e）及び／又は3官能以上のポリイソシアネート（f）と反応させて脂肪族ポリエステル樹脂（I'')とする。

ジイソシアネート（e）としては共通事項で記載した脂肪族ジイソシアネート化合物の他に、イソフォロンジイソシアネート、2, 4-及び／又は2, 6-トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、又はこれらの混合物が例示され、3官能以上のポリイソシアネート（f）としてはトリフェニルメタントリイソシアネート、水素化トリフェニルメタントリイソシアネート、これらのジイソシアネートと多価アルコールとの付加体、上記ジイソシアネートの3量体、又はこれらの混合物が例示される。

特に、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシア

ネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、水素化トリフェニルメタントリイソシアネート等の脂肪族及び脂環族のイソシアネートがポリエステル樹脂の着色防止の面からも適している。

変性前の直鎖型脂肪族ポリエステル（i）の数平均分子量としては、1,000～50,000、好ましくは5,000以上、更に好ましくは10,000以上の範囲である。

変性により得られた脂肪族ポリエステル樹脂（I'）の数平均分子量としては、10,000～50,000、好ましくは50,000以上、更に好ましくは100,000以上の範囲である。

イソシアネートの使用量は直鎖型脂肪族ポリエステル（i）に対してMT及びMFRが所定の範囲になるように決められる。

このようにして、MT 2 g以上であり且つMFR 1～9 g／10分である脂肪族ポリエステル樹脂（I'）が得られる。

#### ポリカプロラクトン（II）

ポリカプロラクトン（II）は、MT 2 g以上、好ましくは5～10 g、特に好ましくは破断（袋にしたときには破袋）が起こらないものであり、且つMFR 1～9 g／10分、好ましくは2～7 g／10分、特に好ましくは2～5 g／10分である。また、融点が60℃以上で、熱可塑性を有するものが好ましい。

本発明で使用するポリカプロラクトン（II）は、直鎖型ポリカプロラクトン（ii）を架橋して得られるポリカプロラクトン（II'）、又は3官能以上のポリオールを開始剤としてε-カプロラクトンを重合して得られたポリカプロラクトン（II''）である。

直鎖型ポリカプロラクトン（ii）は、1官能または2官能の開始剤を使用してε-カプロラクトンを重合して得られたポリカプロラクトンである。

また、直鎖型ポリカプロラクトン（ii）は、ε-カプロラクトンの単独重合体以外に、バレロラクトンや、グリコリド、ラクチドなどのコモノマー構成単位を、例えば20モル%以下含まれる共重合体も使用可能である。

上記直鎖型ポリカプロラクトン（ii）としては、数平均分子量が1,000～

1,000,000、好ましくは5,000~500,000、さらに好ましくは10,000~200,000、特に好ましくは40,000~100,000のポリカプロラクトンが使用できる。

上記分子量のポリカプロラクトンはJIS K 6726の規定による相対粘度1.15~2.80を有するものであり、特に好ましくは1.50~2.80を有するものである。

直鎖型ポリカプロラクトン(ii)のMFRは通常2.0~6.0 g/10分であり、MTは0.5~2.0 gである。

したがって、直鎖型ポリカプロラクトン(ii)単独や、直鎖型ポリカプロラクトン(ii)と直鎖型脂肪族ポリエステル(i)との組み合わせでは薄手のフィルムを成形することは困難である。

直鎖型ポリカプロラクトン(ii)の分子量は、低分子量から高分子量まで使用できるが、低分子量のポリカプロラクトンを使用した場合は、混練樹脂の耐熱性や機械強度の低下が大きくなるので添加量が制限されるが、樹脂組成物の溶融粘度が低下し、成形性が向上する等のメリットが現れる。しかし高分子量のポリカプロラクトンを使用する方が配合率を多くすることができ、耐熱性、機械特性、生分解性をいずれも高くバランスさせることができ、より好ましい。

架橋ポリカプロラクトン(II')は、上記直鎖型ポリカプロラクトン(ii)を固体状態、溶融状態、又は溶融後固化させた状態で電子線、 $\gamma$ -線等の放射線の照射により架橋させたものであるか、又は架橋剤を添加して熱又は光により架橋させものである。架橋剤としては、過酸化物単独、過酸化物とキノンジオキシム、不飽和酸、ビニル化合物との混合物等が挙げられる。

架橋ポリカプロラクトン(II')は、ゲル分率(本発明の[IX]の実施例の項参照。)が0.01~90%、好ましくは0.1~70%、さらに好ましくは1~50%のものである。

ポリカプロラクトン(II")は、多官能開始剤、特に3官能以上のポリオールを開始剤として、 $\varepsilon$ -カプロラクトンの単独重合体以外に、バレロラクトンや、グリコリド、ラクチドなどのコモノマー構成単位を、例えば20モル%以下含まれる共重合体である。

多官能開始剤としては、分子内に水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基などの活性水素を3個以上含有する化合物やポリマーであり、具体的にはグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ピロガロール、オキシヒドロキノン、アミノプロパンジオール、エリスロース、リンゴ酸、酒石酸、ペンタエリスリトールテトラメルカプトアセテート、2-エチルヒドロキシ(メタ)アクリレート等の、分子内にラジカル重合性二重結合と水酸基の両方を有した化合物のオリゴマー、他のラジカル重合性モノマーとの共重合体および各種ポリマーへのグラフト変性体、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドの各種ポリマーへのグラフト変性体、糖、デンプン、セルロース、および水酸基を有したポリブタジエンなどが挙げられる。ポリカプロラクトン(II")は、特開平7-252352号に記載されている公知の方法により製造することができる。

上記ポリカプロラクトン(II")としては、数平均分子量が5,000~1,000,000、好ましくは10,000~500,000、さらに好ましくは50,000~400,000のものが使用できる。

上記の成分は、前述のように脂肪族ポリエステル樹脂(I)を使用する場合には、ポリカプロラクトンとして直鎖型のポリカプロラクトン(ii)又はポリカプロラクトン(II)を使用することが可能であるが、好ましくは直鎖型のポリカプロラクトン(ii)である。

また、ポリカプロラクトン(II)を使用する場合には、脂肪族ポリエステル樹脂としては直鎖型の脂肪族ポリエステル樹脂(i)又は脂肪族ポリエステル樹脂(I)を使用することが可能であるが、好ましくは直鎖型の脂肪族ポリエステル樹脂(i)である。

あるいはまた、脂肪族ポリエステル樹脂(I)及び/又は脂肪族ポリエステル樹脂(i)、並びに、ポリカプロラクトン(II)及び/又はポリカプロラクトン(ii)からなる組成物であり、該組成物がMT2g以上、好ましくは5~10g、特に好ましくは破断(袋にしたときには破袋)が起こらないものであり、且つMFR1~9g/10分、好ましくは2~7g/10分、特に好ましくは2~5g/10分であるものを使用する。

これらによって、薄手のフィルムを成形することができる。

直鎖型脂肪族ポリエステル（i）の市販品の例としては、ウレタン結合を含まないビオノーレ（昭和高分子株式会社製）等や、ポリ乳酸製のE C O P L A（カーギル社製）、ラクティ（島津製作所製）、レイシア（三井化学製）等が挙げられる。

脂肪族ポリエステル樹脂（I）の市販品の例としては、ビオノーレ#1903（昭和高分子株式会社製）等が挙げられる。

ポリカプロラクトン（ii）の市販品の例としてはプラクセルH7（ダイセル化学社製）等が挙げられる。

ポリカプロラクトン（II）の市販品の例としては3官能以上のポリオールを開始剤に用いたものとしてプラクセル303, 305, 405等が挙げられる。

以下、ポリカプロラクトン（II）とポリカプロラクトン（ii）の区別、脂肪族ポリエステル樹脂（I）と脂肪族ポリエステル樹脂（i）の区別が不要の場合には、それぞれ、単にポリカプロラクトン、脂肪族ポリエステル樹脂という。

ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂との重量比率は、ポリカプロラクトン：脂肪族ポリエステル樹脂が70：30重量%～5：95重量%、好ましくは50：50重量%～30：70重量%である。

この場合、ポリカプロラクトンが上記範囲を超えるとフィルムの高温時の機械的物性が低下傾向を示す。

上記脂肪族ポリエステルとポリカプロラクトンの組成物には、必要に応じて前記公知の樹脂添加剤や上記ポリカプロラクトン及び脂肪族ポリエステル樹脂以外の樹脂成分（例えば、エチレン共重合体やその他のポリオレフィン、水素添加スチレンーブタジエンゴム、ポリウレタン、ポリアミド、ポリヒドロキシブチレート等）、又はこれらの混合物等を添加してフィルムにすることができる。

特に、光分解促進剤、自動酸化剤等の添加は、所望の期間経過の頃に該フィルムに脆性を付与する上で好ましい。

着色剤としては公知の染料、顔料が使用できる。これにより所望の色やデザインや植物の包装、成育等に好ましいものが得られる。

フィルムへの加工は、インフレーション法、T-ダイ法等、従来の各種の成形

方法により成形してフィルムに加工することができる。

上記の方法によるフィルムの生産速度は、10～30m／分、好ましくは15～20m／分であり、フィルム切れが起こらずに連続生産できる時間は、1時間以上、好ましくは3時間以上、さらに好ましくは、10時間以上、特に好ましくは24時間以上である。

フィルムは、1軸または2軸延伸されていてもよい。延伸フィルムはシュリンクタイプの生分解性フィルム用フィルムとして使用することもできる。

フィルムの厚みは5～25μm、好ましくは10～20μmである。従来、このような薄手のフィルムを連続して成形しようとすると、頻繁にフィルムが切れていたが、本発明の組成物を使用することにより、フィルムが切れることなく連続して長時間成形することができる。

#### 本発明[X]の産業上の利用可能性

本発明[X]によれば、連続成形性がよく、外観、強度等に優れ、生分解速度の速い薄手の生分解性フィルムが得られ、用途は特に限定されないが、好ましくは使用後自然環境下に放置される可能性のあるもの例えば、農業用フィルム、生ゴミ袋、気泡緩衝材等に利用可能である。

以下、本発明[XI]について説明する。

本発明[XI]は、フィルム全面に凸部3が多数形成されたエンボスフィルム2と平面状のベースフィルム1及び／又はエンボスフィルム2を貼り合わせてなる独立気泡緩衝シートであって、エンボスフィルム2及び／又はベースフィルム1が、ポリカプロラクトン単独又は脂肪族ポリエステル樹脂との組成物からなり、該ポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものである。

エンボスフィルム2とベースフィルム1の材質は同じであっても、異なっていてもよい。

#### XI-1. 独立気泡性緩衝シートの構造

本発明の独立気泡緩衝シートにおいて、エンボスフィルム2の凸部3と平面状のベースフィルム1との間には、独立した空気室が形成されている（図XI-1）。

また、独立気泡緩衝シートは、エンボスフィルム2同士を用いたものでもよく、それらの対応する凸部3同士を合わせるようにして貼り合わせることにより、独立した空気室が形成される（図XI-2）。

また、独立気泡緩衝シートは、エンボスフィルム2同士の間にベースフィルム1を用いて、それらを貼り合わせることにより、両面に独立した空気室が形成される（図XI-3）。

以下、説明を簡単にするために、一枚のエンボスフィルム2と一枚のベースフィルム1からなる独立気泡緩衝シートについて説明する。

本発明の独立気泡性緩衝シートにおいて、凸部3の大きさは、凸部の底面が円では直径1～100mm、高さ1～50mm程度である。凸部3の数は1m<sup>2</sup>当たり10個以上であり、好ましくは100～100,000個である。形状は特に限定されず、円柱状、角柱状、円錐状、角錐状、半球状、回転楕円体状、ラグビーボール状、卵型、繭型、等各種の形状が可能であり、底面が円でない場合には直徑の代りに用いられる相当直径が上記範囲内である。

凸部3相互の配置は特に限定されず、アトランダムに配置しても、千鳥状に配置してもよいが、製造上からはエンボスフィルム2上の凸部3が前後左右に規則的に配置されていることが好ましい。

## XI-2. 独立気泡性緩衝シートの材質

本発明で、エンボスフィルム2及び／又はベースフィルム1は、ポリカプロラクトン（II）単独又は脂肪族ポリエステル樹脂（I）との組成物からなり、該ポリカプロラクトン（II）が単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものである。

したがって、エンボスフィルム2及びベースフィルム1のいずれかが上記ポリカプロラクトン単独又は脂肪族ポリエステル樹脂との組成物からなり、該ポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものである場合、これと組み合わせられるベースフィルム1は、同じ材質であることが好ましいが、他の生分解性樹脂であってもよいし、用途によっては非生分解性の通常のフィルムであってもよい。

ポリカプロラクトン（II）は前記共通事項に記載のものが使用できる。

上記分子量のポリカプロラクトンはJ I S K 6 7 2 6 の規定による相対粘度 1. 1 5 ~ 2. 8 0 を有するものであり、特に好ましくは1. 5 0 ~ 2. 8 0 を有するものである。

本発明で使用する脂肪族ポリエステル樹脂としては前記共通事項に記載のウレタン結合を含まない脂肪族ポリエステル樹脂 (I') 及び／又はウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂 (I'') のいずれも使用できる（両者を (I) と表す。）

放射線処理された（または放射線処理される）ポリカプロラクトン (II) と脂肪族ポリエステル樹脂 (I) の配合比は、前者の 7 0 ~ 5 重量% に対して後者の 3 0 ~ 9 5 重量%（両者の合計 1 0 0 重量%）が好ましいが、この場合前者の上限を 6 0 重量% 以下にとることが特に好ましく、前者の 4 0 ~ 1 0 重量% に対して後者の 6 0 ~ 9 0 重量% の範囲が好適である。

この場合、ポリカプロラクトンが 7 0 重量% を超えるとフィルム等成形物の高湿時の機械的物性が低下傾向を示し、5 重量% 未満では生化学的分解に基づく崩壊性が低下する可能性を有する。この傾向は 4 0 ~ 1 0 重量% の範囲から外れた場合も同様のことと言える。

一方、脂肪族ポリエステル樹脂の配合量が 9 5 重量% を超えると生分解性が遅くなる傾向にあり、逆に 3 0 重量% 未満では、例えばフィルムに加工した場合は耐熱性が低下する可能性がある。この傾向は 6 0 ~ 9 0 重量% の範囲から外れた場合も同様のことと言える。

ポリカプロラクトンとポリ乳酸を用いる場合は、重量比率は、9 9 / 1 ~ 1 / 9 9 であり、好ましくは 9 0 / 1 0 ~ 6 0 / 4 0 である。

ポリカプロラクトンとジオール／脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルを用いる場合は、重量比率 8 0 / 2 0 ~ 2 0 / 8 0 の範囲で配合される。

ポリ乳酸、ジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステル、ポリカプロラクトンの生分解性ポリマーの三種を混合して用いる場合は、ジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステルとポリカプロラクトンの重合比率が 3 0 / 7 0 ~ 7 0 / 3 0 であり、ポリ乳酸とポリカプロラクトンの重合比率が 2 0 / 8 0 ~ 8 0 / 2 0 であるように配合する。

上記組成によりフィルムを成形する場合には、収縮曲線のカーブがなめらかとなり、フィルムを容器に装着させて収縮させた場合、収縮時におけるシワの発生を防止することができる。この性質は前記フィルムから独立気泡緩衝シートを製造した場合にも保たれる。

エンボスフィルム2及びベースフィルム1が多層フィルムである場合には層(B)に上記材質が使用される。

多層フィルムの層(A)を構成する脂肪族ポリエステル樹脂(I)とポリカプロラクトン(II)の配合割合は、双方の分子量、要求される生分解性にもよるが、前者(I)100重量部に対し後者(II)が1~200重量部、更に好ましくは40~200重量部、特には80~120重量部の範囲である。

多層フィルムの層(A)を構成する脂肪族ポリエステル樹脂(I)とポリカプロラクトン(II)は多層フィルムの層(B)を構成する脂肪族ポリエステル樹脂(I)とポリカプロラクトン(II)と同じであっても、異なっていてもよい。

#### XI-3. 樹脂添加剤

上記ポリカプロラクトン及び/又は生分解性ポリエステル樹脂には必要に応じて前記共通事項に記載の樹脂添加剤を添加することができる。

なお、微粉末シリカの添加量は、ポリカプロラクトン(II)、又はポリカプロラクトン(II)と脂肪族ポリエステル樹脂(I)の合計量100重量部に対して0.1~3重量部の範囲が上記効果の発揮の点で最も好ましい。

独立気泡性緩衝シートをIC等の電子部品を梱包する際には、シートの帶電が問題になるので、カーボン、金属粉、導電性樹脂等の導電性材料やノニオン系、カチオン系またはアニオン系の公知の帶電防止剤が使用される。

#### XI-4. ポリカプロラクトン(II)の放射線照射処理

本発明では、エンボスフィルム(2)及び/又はベースフィルム(1)を構成するポリカプロラクトン(II)は所定の放射線照射処理をしたものである。

本発明に用いられるポリカプロラクトン(II)は、本発明の[IX]で述べたように、予めポリカプロラクトン(II)単独に所定の放射線照射処理をするか、脂肪族ポリエステル樹脂(I)や樹脂添加剤などと混合して放射線照射処理をするか、樹脂の成形段階又は成形後に放射線照射処理をして放射線処理されたポリカプロ

ラクトン (II) を含むようにしてもよい。

本発明に係る上記特定の放射線照射処理をしたポリカプロラクトン (II)、該ポリカプロラクトン (II) を含む組成物の溶融流動性は、該放射線照射処理ポリカプロラクトン又は組成物がフィルム成形に供することができれば特に限定されるものではないが、フィルム成形には、メルトフローインデックス (M I) (190 °Cにおいて荷重 2160 g で測定) が 0.5 ~ 20 g / 10 min であることが好ましく、特に 1 ~ 5 g / 10 min が適している。

独立気泡緩衝シートを製造する際の原料フィルムは適度なメルトテンションが要求される。メルトテンションとしては 3 g 以上、好ましくは 6 g 以上、さらに好ましくは 10 g 以上、破断しないものが好ましい。独立気泡はフィルムが半溶融状態で成形されるために、メルトテンションが 3 g 未満であると樹脂が流れ不成形できない。もし、半溶融状態のフィルムを冷却し適度な溶融粘度にして独立気泡緩衝シートを製造する場合には、生産性が悪くなったり、生産条件の幅が狭すぎて安定生産がし難い。

#### XI-5. 原料フィルムへの加工

放射線照射処理して得られた粉末又はペレット状の PCL または PCL 含有組成物は、放射線照射処理のない従来の PCL 又はその組成物に比較して、その架橋構造に基づくと考えられる溶融粘度の向上により、インフレーション法、T-ダイ法等、従来の各種の成形方法により成形してフィルム又はシートに加工することができる。

得られたフィルムはそのままベースフィルム 1 やエンボスフィルム 2 用に使用できる。

##### XI-5.1 単層フィルム

本発明では、エンボスフィルム (2) 及び／又はベースフィルム (1) として、ポリカプロラクトン (II) 単独又は脂肪族ポリエステル樹脂 (I) との組成物からなり、該ポリカプロラクトン (II) が単独で又は他の少なくとも 1 の構成成分と共に放射線処理がされたものを原料に使用して、従来の方法により成形することができる。

例えば、Tダイ、インフレーション、ブロー成形等によりフィルムを製造する

ことができる。フィルムは、1軸または2軸延伸されていてもよい。

延伸フィルムはシュリンクタイプの独立気泡緩衝シート用フィルムとして使用することもできる。

#### XI-5.2 多層フィルム

本発明では、エンボスフィルム(2)及び/又はベースフィルム(1)として、脂肪族ポリエステル樹脂(I)100重量部に対して放射線照射されていないポリカプロラクトン(II)を1~200重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物からなる層(A)、及びポリカプロラクトン単独又は他の脂肪族ポリエステル樹脂との組成物からなり、該ポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものである層(B)からなる生分解性多層フィルムを使用することができる。

上記多層フィルムシートの構成は、1つの層(A)と1つの層(B)からなるもの、2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるもの、層(A)と層(B)が交互に複数設けられたもの等が例示できるが、特に2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるものが好ましい。この場合、(B)層を挟む二つの層(A)の組成は、同じものでも異なるものでもよい。

生分解性は層(B)の方が層(A)よりも速い。従って、同じ厚さのフィルムを比較すると、層(A)のみからなるフィルムよりも、2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるフィルムの方が生分解性が良好である。

また、2つの層(A)とその間に挟まれた1つの層(B)からなるフィルムは横方向の引張強度が向上する。

多層フィルムの厚さは、特に制限はないが、例えば $1\text{ }\mu\text{m}\sim10\text{ mm}$ 、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m}\sim1.0\text{ mm}$ である。層(A)と(B)層の厚さの比率は特に制限ではなく、目的に応じて決められる。また、層(B)を挟む二つの層(A)の厚さは、同じものでも異なるものでもよい。

#### XI-5.3 多層フィルムの成形方法

多層フィルム・シートは、共押出し法により、前記層(A)を構成する原料と、層(B)を構成する原料を使用して、従来の方法により成形することができる。

例えば、共押出機を使用すれば、Tダイ、インフレーション、ブロー成形によ

り多層フィルムを製造することができる。共押出しの場合には、フラットダイ又はサーキュラダイが使用できる。

また、多層フィルムは、上記各層（A）及び（B）に相当するフィルムを、Tダイ法、インフレーション法、ブロー法、カレンダー法、キャスト法等により個々に成形し、それらを接着又は融着させて製造してもよい。

多層フィルムは、1軸または2軸延伸されていてもよい。

延伸多層フィルムはシュリンクタイプの独立気泡緩衝シート用フィルムとして使用することもできる。

#### XI-5.4. エンボスフィルムへの加工

本発明で使用するエンボスフィルム2には、前記ベースフィルム1が使用できる。ベースフィルム1を使用して、真空成形、圧空成形、真空／圧空成形等により、必要であれば加熱して、フィルムの全面に凸部3を多数設け、エンボスフィルム2を得る。

#### XI-5.5. 独立気泡性緩衝シートへの加工

このようにして得られた平面状のベースフィルム1及び多数の凸部3を有するエンボスフィルム2は、熱又は接着剤により貼り合わされて、独立気泡性緩衝シートとなる。

上記各種独立気泡性緩衝シートは、その凸面側または平面側でクラフト紙や段ボール紙と貼り合わせてもよい。

本発明の独立気泡性緩衝シートは、用途は特に限定されないが、好ましくは使用後自然環境下に放置される可能性のあるものに使用できる。

例えば、精密機器、電子部品、陶磁器、ガラス器、家具、果物、菓子、段ボール内張、その他に使用され緩衝、断熱、防湿、軽量、衛生等の各性質で優れている。

#### 本発明[XI]の産業上の利用可能性

本発明[XI]によれば、耐熱性、生分解性が向上し、収縮フィルムの成形性、使用時の物性（特に縦、横共に十分な引張強度を有する）、廃棄後の生化学的分解性等の点においてバランスのとれた独立気泡緩衝シートが得られ、特に、JIS K 6950で規定する都市下水汚泥中での4週間培養後の分解率が20%、好

ましくは30%を上回る。

以下、本発明の[XII]について説明する。

本発明は、放射線照射ポリカプロラクトン単独、又は放射線照射ポリカプロラクトンと天然樹脂、酢酸セルロース樹脂、生分解性セルロースエステル、生分解性脂肪族ポリエステル、オレフィン重合物、オレフィンを含む共重合物、塩化ビニリデン重合物、塩化ビニリデンを含む共重合物、ジエン系重合物、ワックス類、石油樹脂、油脂およびその変性物、澱粉およびその変性物からなる群から選ばれた1種以上の他の皮膜剤との混合物を粒状品の表面に被覆してなる分解性被膜を有する粒状品に関するものであり、また、皮膜剤との混合物を粒状品の表面に被覆した後、放射線照射してなる分解性被膜を有する粒状品に関するものである。

放射線を照射されるポリカプロラクトン（第1被膜材成分）は、単独であっても、又は、該ポリカプロラクトンと他の少なくとも1の成分とが共存してもよい。ここで、他の少なくとも1の成分とは、他の皮膜剤（第2被膜材成分）、下記に述べる第3被膜材成分、第4被膜材成分等である。

本発明では、分解性被膜を有する粒状品の分解性被膜に覆われた中身は固体でも、ゼリー状でも、液体でもよく、固体は粒状でも粉体でもよい。

被膜材を、溶液又はエマルジョン状態にして、例えば粒状品に噴霧すると同時に、乾燥して被覆することにより被膜を有する粒状品が得られる。

本発明に使用される原料ポリカプロラクトンとしては、前記のものが使用できる。

本発明に使用される生分解性セルロースエステルとしては、前記のものが使用できる。

本発明において、放射線処理後のポリカプロラクトンは、ゲル分率0.05～100%、好ましくは1%以上、さらに好ましくは5～90%を有するものである。

ゲル分率が上記範囲になるように照射することにより、橋かけが生じて融点が高くなり、引張強度、引裂強度が向上し、コーティング時の粒子間のブロックイング性が低下し、被膜の透明性が高くなる。

本発明においては、放射線の照射時期は、原料ポリカプロラクトン、原料ポリカプロラクトンと他の少なくとも1の成分とが共存した状態、コーティング中、コーティング後のいずれの段階でもよい。

また、初めに低線量で照射し、後の段階で高線量で照射する様も含まれ、例えば原料ポリカプロラクトンペレット段階ではゲル分率0.01～10%、好ましくは0.05～1.0%になるように照射し、コーティング中又は後1～90%、好ましくは10～90%になるように照射することができる。

本発明に係る放射線照射処理に使用される放射線源としては、前記本発明の[I]のものが使用できる。

本発明において他の皮膜剤として用いられる物質としては、天然樹脂、酢酸セルロース樹脂、生分解性セルロースエステル、生分解性脂肪族ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリペプチド、オレフィン重合物、オレフィンを含む共重合物、塩化ビニリデン重合物、塩化ビニリデンを含む共重合物、ジエン系重合物、ワックス類、石油樹脂、油脂、澱粉およびその変性物等が挙げられる。これらは1種または2種以上がポリカプロラクトンと併用できる。

本発明で使用される生分解性の脂肪族ポリエステル樹脂としては、ポリカプロラクトン以外のポリエステル樹脂であり、前記のものが使用できる。

#### (他の皮膜材)

他の被膜材としてのオレフィン重合物とは、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合物、ポリブテン、ブテン・エチレン共重合物、ブテン・プロピレン共重合物、ポリスチレン等であり、オレフィンを含む共重合物とは、エチレン・酢酸ビニル共重合物、エチレン・アクリル酸共重合物、エチレン・アクリル酸エステル共重合物、エチレン・メタアクリル酸共重合物、エチレン・メタアクリル酸エステル共重合物、エチレン・一酸化炭素共重合体、エチレン・酢酸ビニル・一酸化炭素共重合体等である。塩化ビニリデンを含む共重合物とは、塩化ビニリデン・塩化ビニル系共重合物であり、ジエン系重合物とは、ブタジエン重合物、イソプレン重合物、クロロプレン重合物、ブタジエン・スチレン共重合物、E P D M重合物、スチレン・イソプレン共重合物等である。ワックス類とは、密ロウ、木ロウ、パラフィン等であり、天然樹脂とは、天然ゴム、ロジ

ン等であり、油脂およびその変性物とは、硬化油、固形脂肪酸および金属塩等であり、ポリペプチドとはポリアミノ酸およびポリアミドエステル等であり、澱粉は天然澱粉または加工澱粉である。

澱粉としては前記澱粉が使用できる。

本発明において、被膜材の被覆用粒状物単位重量に対する重量百分率、すなわち被覆率は1～40%、好ましくは2～30%、さらに好ましくは4～20%の範囲である。

また、ポリカプロラクトンは、被膜材全体の10～100%（重量）、好ましくは50～100%の範囲で用いられ、他の被膜材は被膜材全体の0～90%（重量）、好ましくは0～50%の範囲で用いられる。

ポリカプロラクトンとポリ乳酸を用いる場合は、配合重量比率は、99／1～1／99であり、好ましくは90／10～60／40である。

ポリカプロラクトンとジオール／脂肪族ジカルボン酸からのポリエステルを用いる場合は、好ましくは重量比率80／20～20／80の範囲で配合される。

ポリ乳酸、ジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステル、ポリカプロラクトンの生分解ポリマーの三種を混合して用いる場合は、好ましくはジオール／脂肪族シカルボン酸からのポリエステルとポリカプロラクトンの重合比率が30／70～70／30であり、ポリ乳酸とポリカプロラクトンの重合比率が20／80～80／20であるように配合する。

なお、必要に応じて混合可能な下記第3被膜材成分、第4被膜材成分等が用いられる。

使用できる第3被膜材成分としては、溶出調整剤としての界面活性剤、不溶性フィラーとしてのタルク、炭酸カルシウム、金属酸化物、その他各種滑剤、可塑剤、熱安定剤等が挙げられる。これらの混合物は、均一に分散することが必要である。不均一になれば、一部の微粒子が片寄って被膜材の連続相が損なわれ、被膜の効果が失われる。

本発明では、さらに必要に応じて第4被膜材成分が用いられる。このような第4被膜材成分としては、例えば、光分解促進剤および生分解促進剤、溶出調整剤、フィラー、セルロース粉末等が挙げられ、これら成分を均一に分散して用いるこ

とができる。

光分解促進剤としては、前記のものが使用できる。

生分解促進剤としては、前記のものが使用できる。

また生分解促進剤としては、生分解酵素、例えば、リパーゼ、セルラーゼ、エステラーゼ等の加水分解酵素も含まれる。生分解酵素は、溶剤に懸濁、或いは、分散させて用いることができる。なお前記の光分解促進剤と生分解促進剤とは併用使用することができる。また、被覆された顆粒の凝集防止にセルロース粉末を混入することも可能である。

本発明では、被膜材を水又は揮発性有機溶剤に溶解あるいは分散させて、高温に保持し、噴霧状に粒状品の表面に添加すると同時に、その位置に高速熱風流を当て瞬時に乾燥しつつ、被覆することにより粒状品が得られる。有機溶剤としては、アセトンのようなケトン類；ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフランのようなエーテル類；メタノール、エタノール、イソプロパノールのようなアルコール類；酢酸エチルのようなエステル類；メタン塩化物のような塩素化炭化水素等が挙げられる。

#### 本発明[XII]の産業上の利用可能性

本発明[XII]によれば、自然環境下に放置されても分解して残留せず、保存安定性に優れたコーティング肥料、コーティング農薬、カプセル化薬品又はノーカーボン紙用マイクロカプセルが得られる。

以下、本発明の[XIII]について説明する。

本発明[XIII]の粒状農業園芸用組成物は、上記被膜材からなる溶液を、粒状肥料に噴霧すると同時に、その位置に高速熱風流を当てて、瞬時に乾燥しつつ被覆することにより得られ、被膜が分解性を有し、被膜の厚さや、組成比を調節することで肥効期間も調節可能な被覆粒状肥料である。

本発明に用いられるポリラクトン(A)は、前記共通事項で記載したラクトン樹脂が使用できる。ポリラクトン(A)の中でもポリカプロラクトンが好ましい。

ポリラクトン(A)の数平均分子量としては、500～20万、好ましくは1000～2万である。分子量が500よりも低すぎると粘着性が現れ、20万よ

りも高すぎると溶剤への溶解性が悪く、溶解しても粘度が高くなり、加工（塗工）性が悪くなる。

また本発明に用いられるポリラクトン（A）の比重は、1.20～1.25程度である。このため、例えば比重0.97の石油樹脂と比重1.21のポリカプロラクトンを用い、ポリカプロラクトンの混合重量比が約20%以上では、被膜は水沈することとなる。

#### （B）成分

本発明において使用される成分（B）は、石油樹脂、ロジン類、又はこれらの混合物である。成分（B）には、セラック、ゼイン類、アラビアガム等を添加することもできる。

石油樹脂は、石油の分解生成油のうち、炭素数5～11の留分を重合させて得られる樹脂である。本発明に用いられる石油樹脂の比重は、0.970～0.975程度である。

ロジン類としては、ロジン、硬化ロジン、エステルガムが挙げられる。本発明に用いられるロジンの比重d<sub>25/25</sub>は、1.07～1.08程度である。

ロジンエステルとしてはロジン又は主成分のアビエチン酸のメチルエステル、それらの水添物、ロジン又はアビエチン酸のエチレングリコールエステル、ロジン又はアビエチン酸のジエチレングリコールエステル、ロジン又はアビエチン酸のペンタエリスリトールエステル；エステルガムとしてはロジン又はアビエチン酸のグリセリンエステル等が挙げられる。

セラックは、昆虫分泌物であり、酸価80前後、軟化点80℃前後のものが挙げられる。

ゼインとしては、トウモロコシ等の植物から抽出された植物たんぱくが好ましい。

アラビアガムは、植物分泌物であり、無色ないし淡黄色の物が好ましい。

以上の（B）成分またはそれに添加できる成分として、天然系のもの、例えばエステルガムとゼインを組み合わせれば完全な生分解性を有するものになり、好ましい。

ポリラクトン（A）の混合重量比は20～70%、好ましくは30～60%の

範囲で用いられる。

ポリラクトン（A）の比率が20%より小さすぎると、生分解性や崩壊性が劣るようになり、70%を超えると透湿度が高くなりすぎて好ましくない。

### 第3成分

上記ポリラクトン（A）と成分（B）からなる被膜には、第3成分（成分（C））を添加することができる。

このような第3成分としては、溶出調整剤としての界面活性剤、不溶性フィラーとしてのタルク、炭酸カルシウム、金属酸化物等が挙げられる。これらの第3成分は、均一に分散することが必要である。不均一になれば、一部の微粒子が片寄って被膜材の連続相が損なわれ、被膜の効果が失われる。

添加量としては、被膜の全体に対し20重量%以下であることが、透湿度が上がりすぎない点で好ましい。

### 第4成分

本発明では、さらに必要に応じて第4成分が用いられる。このような第4成分としては、例えば、前記共通事項で記載した光分解促進剤および生分解促進剤、溶出調整剤、フィラー、セルロース粉末等が挙げられ、これら成分を均一に分散して用いることができる。また、被覆された顆粒の凝集防止にセルロース粉末を混入することも可能である。

上記第3成分及び第4成分は、ポリラクトン（A）及び成分（B）からなる分解性被膜に、通常は均一に混合されるが、必要に応じて、該分解性被膜の内側又は外側に、層状に被覆されてもよい。

分解性被膜の厚みは0.5~5.0μm程度であり、水田用、畑作用、果樹園用、芝生用等、目的、緩効性の程度に応じて調節することができる。

上記範囲より薄すぎると、結果として透湿度が高くなり、肥効持続期間の調節という本発明の効果が出なくなる。一方、厚すぎると、崩壊・分解に時間がかかるばかりでなく、コストアップにもなる。

本発明の粒状農業園芸用組成物を使用した分解性被膜は、水よりも比重が大きいので、水田等に散布して利用しても、肥料等が溶解した後も分解により被覆が生分解して形状を止めなくなるまでの間でも水に浮くことがない。

粒状農業園芸用組成物には、肥料の他に農薬等が添加されていてもよい。

肥料としては、窒素系、リン系、硫黄系など各種のものが挙げられる。農薬としては、除草剤、殺虫剤、殺菌剤等が挙げられる。

粒状品の大きさは、直径が0.1～10mm程度の造粒品、粉碎品等が挙げられる。

本発明では、被膜材を炭化水素、塩素化炭化水素、アルコール、ケトン、エステル、エーテル類等の溶剤に溶解あるいは分散させて、高温に保持し、噴霧状で粒状肥料の表面に添加すると同時に、その位置に高速熱風流を当てて瞬時に乾燥しつつ、被覆することにより粒状肥料が得られる。

本発明の粒状農業園芸用組成物を使用すると、被覆後の、被膜の透湿度が1,000g/m<sup>2</sup>・日・1気圧（1気圧を1atmとも略す。）以下、好ましくは500g/m<sup>2</sup>・日・1気圧以下であり、保管中に吸湿して固化することが少ない。

#### 本発明[XIII]の産業上の利用可能性

本発明[XIII]によれば、粒状肥料は、肥効持続期間の調節ができ、肥料分溶出後、被膜は、土壤微生物により崩壊、分解し、土壤中に残留しない。また、作物の栽培期間後の残留成分は被膜が崩壊、分解することによりなくなり、肥培管理が容易になる等の効果を有する。

以下、本発明の[XIV]について説明する。

本発明の生崩壊性樹脂組成物は、ラクトン樹脂5～70重量部及び脂肪族ポリエステル樹脂95～30重量部からなる生分解性樹脂組成物100重量部、並びに、熱可塑性樹脂5～20重量部からなり、さらに必要に応じて脂肪酸アミド、液状滑剤、タルク、微粉末シリカの少なくとも1種を添加したものである。

本発明では、ラクトン樹脂としては、前記のものが使用できて、好ましくはポリカプロラクトンである。

ポリカプロラクトンの分子量は、前記のものであるが、数平均分子量が10,000～200,000のものが好ましく、さらに好ましくは40,000～100,000のものである。

本発明では、脂肪族ポリエステル樹脂としては、前記のウレタン結合を含まない脂肪族ポリエステル樹脂もウレタン結合を含む脂肪族ポリエステル樹脂も、微

生物の生産するポリエステルも使用できる。

本発明では、脂肪族ポリエステル樹脂とラクトン樹脂との配合割合は、ラクトン樹脂5~70重量部及び脂肪族ポリエステル樹脂95~30重量部からなる。

ラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂とを混練する場合は、両者に相溶性のあることが混練して得られる樹脂組成物の機械特性の面から好ましいが、両者の相溶性が無い場合は、例えば、被混練樹脂成分とポリカプロラクトン成分の共重合体等の相溶化剤、例えば両者の中間の極性を有する樹脂などの添加も好ましく使用できる。

相溶化剤としては、特に制限はなく、ラクトン樹脂と脂肪族ポリエステルとを相溶化させる性質を有するものであればよい。相溶化剤を加えることにより互いの樹脂が極めて均一に分散し、優れた物性を有する混合物が得られる。

#### [熱可塑性樹脂]

本発明で使用する熱可塑性樹脂としては、特に限定されるものではないが、ポリスチレン系樹脂（ポリスチレン単独又はゴム変性スチレン系樹脂など）、オレフィン系樹脂（ポリプロピレン、メタロセン触媒などを用いて得られる分子量分布のシャープなポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリメチルベンゼンなどの結晶性又は非結晶性オレフィン系樹脂）、ポリエステル系樹脂（ポリエチレンテレフタート、ポリブチレンテレフタートなどのポリアルキレンテレフタート；ポリエチレンナフタート等のポリアルキレンナフタート；又はポリアルキレンナフタート単位を50モル%以上、好ましくは70モル%以上含むコポリエステル、他の芳香族ポリエステルなど）、ポリアミド樹脂（ナイロン6、ナイロン66、ナイロン10、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612などの単独又は共重合ナイロン、芳香族ポリアミドなど）、ポリカーボネート系樹脂（ビスフェノールA型ポリカーボネートなど）、ポリスルホン系樹脂（ポリスルホン、ポリエーテルスルホンなど）、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリエーテルケトン系樹脂、ポリアセタール系樹脂（単独又は共重合ポリアセタール）、熱可塑性エラストマー（熱可塑性ポリウレタンエラストマー、ポリエステルエラストマーなど）が例示できる。これらの熱可塑性樹脂は単独で、又は2種以上組み合わせて使用してもよい。

## (ゴム変性スチレン系樹脂)

これらの熱可塑性樹脂の内で、少量の添加でデュポン衝撃強度を大きく向上させるものとして、ゴム変性スチレン系樹脂（軟化点約70°C）が好ましい。

ゴム変性スチレン系樹脂はゴム成分と、ゴム変性されていないスチレン系樹脂との混合による混和物で構成された耐衝撃性スチレン系樹脂であってもよいが、

(a) ゴム成分の存在下で少なくとも芳香族ビニル単量体を重合して得られるゴム成分と芳香族ビニル単量体とのグラフト重合体、および／又は

(b) ゴムブロックAと芳香族ビニル重合体ブロックBとのブロック共重合体（A B A型又はB A B型等のブロック共重合体など）

が通常使用される。

このうち、少量のゴム添加量で大きな耐衝撃性が得られる、ゴム変性スチレン系グラフト共重合体（a）が特に好ましい。

ブロック共重合体（b）は熱可塑性エラストマーを形成する場合が多い。また、グラフト共重合体（a）はランダム共重合体であってもよく、ブロック共重合体の構造はリニア状でもスター状であってもよい。

好ましいゴム変性スチレン系グラフト共重合体（a）としては、グラフト重合体〔特に耐衝撃性ポリスチレン、例えばスチレン-ブタジエン共重合体（SB樹脂）、ブタジエン-スチレン-無水マレイン酸共重合体（ゴム変性スチレン-無水マレイン酸共重合体）、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体（ABS樹脂）、AXS樹脂（式中Aはアクリロニトリル、Xはエチレン-プロピレンゴム（EPDMゴム）、アクリルゴム、エチレン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレンから選択された少なくとも一種のゴム成分、Sはスチレンをそれぞれ示す。）〕、スチレン系ブロック共重合体（例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン（SBS）共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン（SIS）共重合体などの熱可塑性エラストマー）などが挙げられる。これらのゴム変性スチレン系グラフト共重合体（a）は水素添加物であってもよい。上記の内、特に好ましくは、SB樹脂、ゴム変性スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-アクリロニトリル-ブタジエン共重合体（ABS樹脂）、スチレン-ブタジエン-スチレン（SBS）ブロック共重合体、スチレン-イソプレン-スチレン（SIS）ブロック共重合体、およびこれらの水添物である。

ゴム変性スチレン系グラフト共重合体(a)に含まれるゴム成分の含有量は、例えば1~20重量%、好ましくは5~15重量%、更に好ましくは8~10重量%である。

上記ゴム成分としては、特に制限はなく、従来ゴム変性スチレン系樹脂に慣用されているもの、例えば天然ゴムやポリブタジエンゴム、ポリイソプレンゴム、スチレンーブタジエン系共重合体ゴム、スチレンーイソプレン系共重合体ゴム、ブチルゴム、エチレンープロピレン系共重合体ゴム等の合成ゴム、あるいはこれらのゴムとスチレンとのグラフト共重合体ゴム等を用いることができる。特に好ましいのはスチレンーブタジエン系共重合体ゴムである。このスチレンーブタジエン系共重合体ゴムとしては、数平均分子量が50,000~500,000の範囲にあり、かつスチレン類で形成される重合体ブロックの含有量が10~60重量%の範囲にあるものが特に好ましい。該分子量が50,000未満のものは耐衝撃性が十分ではないし、500,000を超えると成形時の流動性が低下するようになり好ましくない。またこのスチレンーブタジエン系共重合体ゴムに数平均分子量が50,000~500,000程度のポリブタジエンゴムを適宜配合したものを用いてもよい。

上記熱可塑性樹脂は、好ましくは熱可塑性樹脂単独で成形したシート(厚さ0.35mm)のデュポン衝撃強度が10kgf·cm/cm<sup>2</sup>以上、特に15kgf·cm/cm<sup>2</sup>以上のものである。

生分解性樹脂組成物と熱可塑性樹脂との配合割合は、生分解性樹脂組成物単体の機械物性と生分解性、及び最終的に要求される生崩壊性樹脂組成物の機械物性、生分解性にもよるが、生分解性樹脂組成物100重量部に対し熱可塑性樹脂が5~20重量部、更に好ましくは8~12重量部である。

生分解性樹脂組成物に使用される樹脂と熱可塑性樹脂とを混練する場合、両者に相溶性のあることが好ましいが、両者の相溶性が無い場合、例えば、生分解性樹脂成分と熱可塑性樹脂の共重合体等の相溶化剤、例えば両者の中間の極性を有する樹脂などの添加も好ましく使用できる。

これに使用する相溶化剤としては、特に制限はなく、生分解性樹脂、熱可塑性樹脂とを相溶化させる性質を有するものであればよい。相溶化剤を加えることにより互いの樹脂が極めて均一に分散し、優れた物性を有する混合物が得られる。

本発明で使用する脂肪酸アミドとしては、前記のものが使用できる。

脂肪酸アミドの配合割合は、ラクトン樹脂と脂肪族ポリエステル樹脂の合計100重量部に対して、脂肪酸アミド0.2～5重量部、好ましくは0.3～1.5重量部の範囲である。

脂肪酸アミドの配合割合が0.2重量部未満ではブロッキング防止効果が少なく、一方5重量部より多いとフィルム等の成形品では滑りも大きくなり過ぎ、印刷適性、接着性等も悪くなる。

本発明の生崩壊性樹脂組成物には、さらに前記液状滑剤を添加することができる。

液状滑剤の添加量は、生分解性樹脂組成物100重量部に対して、液状滑剤0.1～3重量部、好ましくは0.3～0.6重量部である。

本発明の生崩壊性樹脂組成物には、さらに前記微粉末シリカを添加することができる。

微粉末シリカの添加量は、生分解性樹脂組成物100重量部に対して、微粉末シリカを0.1～3重量部、好ましくは0.3～1.0重量部である。

本発明の生崩壊性樹脂組成物には、さらに前記タルクを添加することができる。タルクの添加量は、生分解性樹脂組成物100重量部に対して、タルクを10～40重量部、好ましくは20～30重量部である。

本発明の生崩壊性樹脂組成物には、前記各種の樹脂添加剤を添加することができる。

樹脂添加剤としては、前記可塑剤、熱安定剤、增量剤、炭酸カルシウム等の充填剤、滑剤、着色剤、難燃剤、耐水化剤、流滴剤、自動酸化剤、紫外線安定剤、架橋剤、抗菌剤、除草剤、酸化防止剤、脱臭剤、核剤、帯電防止剤、光分解又は生分解促進剤等を添加することができる。

ラクトン樹脂、脂肪族ポリエステル樹脂及び熱可塑性樹脂と脂肪酸アミド、液状滑剤、微粉末シリカ、タルク等の混練方法は、前記方法が使用できる。

本発明により得られる樹脂は、生分解性樹脂成分の生分解性を損なわず、生分解性樹脂単体よりも遙かに強い衝撃強度を持つものとなる。

本発明[XIV]の産業上の利用可能性

本発明[XIV]によれば、生崩壊性樹脂組成物の耐衝撃性を飛躍的に向上させることができた。ゆえに汎用樹脂の代替各分野で使用できる可能性が出てきた。

また生崩壊性樹脂組成物においては、生分解性樹脂成分の生分解性はほとんど損なわれることなく良好な分解性を示した。生分解後、最終的に残る非分解性成分も少量であるので、ゴミとして堆積する量が少なく汎用樹脂を使用することに比べると環境問題の点からも有利である。

#### [実施例及び試験方法について]

次に、本発明の[I]～[XIV]毎に、それぞれの発明に固有な実施例を説明するが、それらの実施例によって各発明を限定するものではない。

なお、各発明の実施例中「%」及び「部」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を表す。

物性は次により測定した。

マルトイndeクス(MI)：190℃における2, 160g加重の時の10分間当たりの押出量(単位g／10分)である。

マルテンション(MT)：シリンダー温度150℃、シリンダー速度1mm／分、押し出し径1mmφ、L/D=1.0、流入角=9.0度で棒状に押し出し、引取速度1.0m／分、キャピラリー・ロードセル間距離50cmの条件で、押出した棒状の樹脂を引っ張ったときの張力の値(単位g)である。

降伏強度、破断伸度、引張弾性率：JIS K7113に準じる。

デュポン衝撃強度：JIS K7211に準じる。

アイソット衝撃強度(23℃)：JIS K-7110に準じる。

サンプルの生分解性評価方法：JIS K6950に準じた活性汚泥を使用する方法や、土壤中の埋設、海水中や河川中への浸漬、コンポストでの評価など種々あるが、以下における実施例では、一般フィールドでの分解性と相関関係があるとされるJIS K6950に準じて、成形品を粉末にして、活性汚泥中の酸素消費量から生分解性を求める。

(本発明の[I]の実施例)

## (実施例I-1～I-3及び比較例I-1) (押出し成形)

ポリエステル樹脂としてビオノーレ#1001(コハク酸/1,4-ブタンジオール共重合体、昭和高分子(株)製)と、ポリカプロラクトン「PCLH7」(ダイセル化学工業(株)製、数平均分子量70,000)と、タルクを表I-1の重量比率で配合して、これらをラボプラストミルに供給し、150°C、30 rpmで混練した。トルクが安定した後、更に10分間加熱混練して、得られた樹脂組成物をシートに押出成形した。結果を表I-1に示す。

## 押出成形条件

シリシダー温度：160°C スクリュー回転数：60 rpm

樹脂圧：210～260 kg/cm<sup>2</sup>

ロール温度：60°C ロール速度：0.5 m/分

シート：幅250 mm、厚さ0.5 mm

表I-1

	実施例 I-1	実施例 I-2	実施例 I-3	比較例 I-1
組成比(重量部)				
ビオノーレ#1001	56	49	42	70
ポリカプロラクトンPH7	24	21	18	30
タルク	20	30	40	0
シート押出成形性	厚みむら 僅があり	良好	良好	ネッキング 大 厚み、幅 とも不良
比重 (g/cm <sup>3</sup> )	1.361	1.463	1.586	—
ビカット軟化点 (°C)	106.1	107.2	109.1	—
曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	356	431	500	—
曲げ弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	11300	17500	26900	—
引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	275 (降伏点)	288 (降伏点)	312 (破断点)	—
引張弾性率 (kg/cm <sup>2</sup> )	10100	15100	19800	—
引張伸び (%)	121	18	4	—

この結果、タルクを充填しない場合にはネッキング、厚みむらが著しく、ダイリップ開度 1.2 mmでは押出し温度を 140°C、120°Cに低下してもシート押出しが困難であった。

(実施例I-4～I-6 及び比較例I-2) (真空成形シート)

ポリエステル樹脂としてビオノーレ #3001 (コハク酸/アジピン酸/1,4-ブタンジオール共重合体、昭和高分子(株)製)と、ポリカプロラクトン「PCLH7」(ダイセル化学工業(株)製、数平均分子量 70,000)と、タルクを表I-2の重量比率で配合して、これらをラボプラストミルに供給し、150°C、30 rpmで混練した。トルクが安定した後、更に10分間加熱混練して、得られた樹脂組成物を単発シート成形機により真空成形した。

#### 真空成形条件

成形温度：110°C

冷却時間：5秒

シート：250 × 250 mm、厚さ 0.5 mm

結果を表I-2に示す。この結果、タルクを充填しない場合には110°Cの成形温度ではドローダウンが大きく真空成形が困難であり、95°Cでは成形ができるが金型離型性が悪く、タルク入りに比較して冷却時間を2倍以上にしなければならなかった。

表I-2

	実施例 I-4	実施例 I-5	実施例 I-6	比較例 I-2
組成比(重量部) ビオノーレ #3001 ポリカプロラクトンPH7 タルク	56 24 20	49 21 30	42 18 40	70 30 0
真空成形性	冷却時間 少し長い	良好	良好	ドローダウン 離型不良
熱収縮応力 (g/cm <sup>2</sup> )	250	600	1100	100

熱収縮応力を東洋精機社製メルテンレオメーター(伸張粘度計)を使用して 1

20°Cでピークトップより求めた。

この結果、タルク入りのものは熱収縮応力が大きく、真空成形時等に溶融樹脂がドローダウンし難い。

(実施例I-7及び比較例I-3) (押し出し成形品の生分解性)

実施例I-2で得られたシート(ビオノーレ#1001/ポリカプロラクトン「PCLH7」/タルク=49/21/30)について生分解性を測定した。

28日後の生分解性結果は、81%であった。

一方、比較例I-1で得られたシート(ビオノーレ#1001/ポリカプロラクトン「PCLH7」/タルク=49/21/0)について生分解性を測定した。

28日後の生分解性結果は、75%であった。

結果を図I-1に示す。

この結果、タルク混練による生分解性の改善効果が見られる。

(実施例I-8及び比較例I-4)

コハク酸ジメチル( $M_w = 146$ ) 43.8 g、1,4-ブタンジオール2.9, 1 g、テトライソプロピルチタネート0.02 gを攪拌機、分流管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、190°Cで2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、1~0.5 mmHgで20.0°Cに昇温して8時間攪拌し、更に0.5~0.1 mmHgで210~220°Cに昇温して5時間攪拌し、メタノール及び過剰の1,4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂を合成した。ポリエステル樹脂の数平均分子量は約38,000、重量平均分子量は約75,000であった。

このウレタン結合を含まない高分子量ポリエステル樹脂100重量部、ポリカプロラクトン「PCLH7」11.1重量部、タルク47.6重量部を使用して実施例I-7と同様にしてシートを作成し、その生分解性を測定した。

28日後の生分解性結果は、46%であった。

一方、比較例I-4として高分子量ポリエステル樹脂100重量部とポリカプロラクトン「PCLH7」11.1重量部を使用して比較例I-3と同様にしてシートを作成し、その生分解性を測定した。

28日後の生分解性結果は、40%であった。

この結果、ウレタン結合を含まない高分子量ポリエステルを使用した場合、ポリカプロラクトンの配合比率を少なくしてもタルクを混合することにより生分解性が向上することが分かる。

(本発明の [II] の実施例)

(実施例II-1)

コハク酸 ( $M_w = 118$ ) 35.4重量部と1,4-ブタンジオール ( $M_w = 90$ ) 29.1重量部とテトライソプロピルチタネート 0.02重量部を攪拌機、分流管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、200°Cで2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、0.5 mmHg以下に到達した後、200°Cで5時間攪拌し、水及び過剰の1,4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂を合成した。

次に、窒素雰囲気常圧下、200°Cでヘキサメチレンジイソシアネート ( $M_w = 168$ ) を0.8重量部添加して、分子量を上げたポリエステル樹脂(A)を合成した。ポリエステル樹脂(A)の数平均分子量はGPCによる標準スチレン換算で約44,000、重量平均分子量は約185,000であった。

ポリエステル樹脂(A)とポリカプロラクトンとの混練およびフィルムサンプルの成形は、以下の方法で行った。

ポリエステル樹脂(A)を100重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」(ダイセル化学工業製、数平均分子量70,000) 11.1重量部をラボプラストミルに供給して150°C、30 rpmで混練し、トルクが安定した後、更に10分間加熱混練した。得られた樹脂組成物をTダイ押出し成形し、エンボス加工を施して厚さ40 μmのフィルムを作製した。

300×250 mmのフィルムを2枚重ね合わせ、所定の手形にヒートシールし、外周部分を切断して、生分解性使い捨て手袋を得た。

クリーンルーム内でシリコンウェハーの取り扱いに該手袋を使用したが、従来のポリオレフィン製の手袋に比較して手袋からシリコンウェハーへの塵の移行が少なかった。

(実施例II-2)

コハク酸ジメチル ( $M_w = 146$ ) 43.8 重量部、1,4-ブタンジオール 29.1 重量部、テトライソプロピルチタネート 0.02 重量部を攪拌機、分流管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、190 °Cで2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、1~0.5 mmHg で 200 °C に昇温して8時間攪拌し、更に 0.5~0.1 mmHg で 210~220 °C に昇温して5時間攪拌し、メタノール及び過剰の 1,4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂 (B) を合成した。ポリエステル樹脂 (B) の数平均分子量は約 38,000、重量平均分子量は約 75,000 であった。

ポリエステル樹脂 (B) を 100 重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH1P」(ダイセル化学工業製、数平均分子量 10,000) 11.1 重量部を使用して実施例 II-1 と同様にしてフィルムを得た後、生分解性使い捨て手袋を作成した。

手袋は、園芸用に使用した後、土中に埋めて容易に生分解することができた。

#### (比較例 II-1)

ポリエステル樹脂 (A) のみのフィルム (厚さ 40 μm) から、実施例 II-1 と同様にして手袋を作成した。

#### (比較例 II-2)

ポリエステル樹脂 (B) のみのフィルム (厚さ 40 μm) から、実施例 II-1 と同様にして手袋を作成した。

#### (比較例 II-3)

ポリカプロラクトン PCLH7 (ダイセル化学工業製) のみのフィルム (厚さ 40 μm) から、実施例 II-1 と同様にして手袋を作成した。

#### (比較例 II-4)

超低密度エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、長鎖分岐型低密度ポリエチレン、短鎖分岐型低密度ポリエチレンからなるフィルム (厚さ 30 μm) を使用して手袋を作成した。

上記で得られたフィルムに付き、機械特性、耐熱性、生分解性等の評価を行った。

表II-1

	実施例 II-1	実施例 II-2	比較例 II-1	比較例 II-2	比較例 II-3
破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	620	340	600	355	610
破断時伸び (%)	560	285	530	280	730
耐熱性 (℃)	115	115	118	118	60
生分解性(分解率%)	36	40	2	15	81

機械特性：機械強度、破断時伸び測定は、サンプルは3号ダンベルを使用し、JIS 7112に準じて行った。

耐熱性：樹脂片（30×30×1mm）を2枚重ねて、オーブン中で加熱し、融着状況を観察し、融着が生じる最低温度を求めた。

生分解性：結果は4週間培養後の分解率で示した。

この結果、実施例II-1及びII-2では生分解率は、3.6%と4.0%であり、ポリエチル樹脂(A)、(B)およびポリカプロラクトンの混合比率から期待される生分解率（実施例II-1では1.0%、実施例II-2では2.2%）よりも、それぞれ約2.60%と1.00%改善されていることが分かった。これはポリエチル樹脂(A)、(B)はポリカプロラクトンにより、誘引分解したものと考えることができる。

これに対して従来からのポリエチレン製使い捨て手袋は生分解性が無い。

以上のことから、本発明のポリカプロラクトンを混練した樹脂組成物のフィルムから得られた使い捨て手袋では、フィルム製造時に被混練脂肪族ポリエチル樹脂の融点低下等物性の低下を殆ど伴うことなく、混練による生分解性の改善効果が明らかである。

また、本組成物を使用したフィルムは吸湿性があるので、ポリエチレン製に比較して手袋に付着した塵埃が落ちにくくし、皮膚が汗ばみにくい。

(本発明の[III]の実施例)

(実施例III-1)

コハク酸 (Mw=118) 35.4重量部と1,4-ブタンジオール (Mw=

90) 29. 1重量部とテトライソプロピルチタネート 0. 02重量部を攪拌機、分流管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、200°Cで2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、0. 5 mmHg以下に到達した後、200°Cで5時間攪拌し、水及び過剰の1, 4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂を合成した。

次に、窒素雰囲気常圧下、200°Cでヘキサメチレンジイソシアネート ( $M_w = 168$ ) を0. 8重量部添加して、分子量を上げたポリエステル樹脂(A)を合成した。ポリエステル樹脂(A)の数平均分子量はGPCによる標準スチレン換算で約44, 000、重量平均分子量は約185, 000であった。

ポリエステル樹脂(A)100重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」(ダイセル化学工業製、数平均分子量70, 000)11. 1重量部をラボプラストミルに供給して150°C、30 rpmで混練し、トルクが安定した後、更に10分間加熱混練した。得られた樹脂組成物を射出成形機で四角柱状の下端の尖った杭に成形した。

杭は土建用の杭に使用され、1年後に自然環境下で分解され、杭の形状が残つていなかった。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を加熱プレス成形して150×150×1mmシートを作製し、物性を測定した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱(150°C、10分間)し、加圧成形(150°C、10 kg/cm<sup>2</sup>、10分間)した後、自然放冷し、金型からシートを取り出す方法で行った。結果を表III-1に示す。

#### (実施例III-2)

ポリエステル樹脂(A)100重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」(ダイセル化学工業製、数平均分子量70, 000)11. 1重量部、及びポリエステル樹脂(A)100重量部と、ポリカプロラクトン11. 1重量部の合計に対して、タルク47. 6重量部(全配合物中の30重量%)を配合し、ラボプラストミルに供給して150°C、30 rpmで混練し、トルクが安定した後、更に10分間加熱混練した。得られた樹脂組成物を射出成形機で外径5cm、肉厚1cm、長さ50cm、地上端が開孔し、側面下半分に多数の孔を有する円筒状

の杭に成形した。

杭の開孔端から、円筒内には大粒尿素肥料を充填し、同樹脂製の蓋をはめて肥料がこぼれないようにした。

肥料を充填した杭を、斜面に植えられたミカンの木の根本近傍に打設した。

打設後、杭の小孔から肥料が溶けだして、木の周辺に肥料が施された。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例III-1と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表III-2に示す。

#### (実施例III-3)

コハク酸ジメチル ( $M_w = 146$ ) 43.8重量部、1,4-ブタンジオール 29.1重量部、テトライソプロピルチタネート 0.02重量部を攪拌機、分流管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、19.0°Cで2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、1~0.5mmHgで200°Cに昇温して8時間攪拌し、更に0.5~0.1mmHgで210~220°Cに昇温して5時間攪拌し、メタノール及び過剰の1,4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂(B)を合成した。ポリエステル樹脂(B)の数平均分子量は約38,000、重量平均分子量は約75,000であった。

ポリエステル樹脂(B)を100重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH1P」(ダイセル化学工業製、数平均分子量10,000) 11.1重量部を使用して実施例III-1と同様にして、生分解性杭を作成した。

杭は、園芸用に使用され、1年後に自然環境下で分解され、杭の形状が残っていなかった。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例III-1と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表III-1に示す。

#### (実施例III-4)

ポリエステル樹脂(B) 100重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH1P」(ダイセル化学工業製、数平均分子量10,000) 11.1重量部、及びポリエステル樹脂(B) 100重量部とポリカプロラクトン 11.1重量部の合計に対して、タルク 47.6重量部(全配合物中の30重量%)になるように配合しラボプラストミルに供給して150°C、30 rpmで混練し、トルクが安定

した後、更に10分間加熱混練した。得られた樹脂組成物を射出成形機で外径3.2cm、肉厚1mm、長さ50cm（中空部長さ40cm）の円柱に成形し杭とした。

大豆粕100重量部、硫酸カリ50重量部、魚粉100重量部、植物成長剤0.001重量%水溶液10重量部を混合して乾燥後、棒状に成形した肥料（外径3cm、長さ40cm、）を上記円柱形杭内に挿入し、同樹脂製の蓋をした。

肥料を充填した杭を、斜面に植えられたブドウの木の根本近傍に打設した。杭が分解するにつれて、木の周辺に肥料及び薬品が施された。

このような杭を予め作っておくことにより、地面を掘り返して肥料等を鋤き込む代わりに杭を打つだけで肥料が供給できるようになり、作業性が向上し、利用率が向上し、また肥料による臭気も改善される。また杭から地中に空気等が供給され易くなった。

一方、上記ラボプラスミル加熱混練物の一部を使用して実施例III-1と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表III-2に示す。

#### （実施例III-5）

ポリエステル樹脂（A）7.0重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」3.0重量部を使用した以外は実施例III-1と同様にして円筒状の杭に成形した。

杭の開孔端から、円筒内には大粒尿素肥料を充填し、同樹脂製の蓋をはめて肥料がこぼれないようにした。

肥料を充填した杭を、斜面に植えられたミカンの木の根本近傍に打設した。打設後、杭の小孔から肥料が溶けだして、木の周辺に肥料が施された。

一方、上記ラボプラスミル加熱混練物の一部を使用して実施例III-1と同様にしてシートを作製し、生分解性を測定したところ75%であった。

#### （比較例III-1）

ポリエステル樹脂（A）のみを使用して、実施例III-1と同様にして杭を作成した。

一方、上記ラボプラスミル加熱混練物の一部を使用して実施例III-1と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表III-1に示す。

#### （比較例III-2）

ポリエステル樹脂（B）のみを使用して、実施例III-1と同様にして杭を作成した。

一方、上記ラボプラスミル加熱混練物の一部を使用して実施例III-1と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表III-1に示す。

（比較例III-3）

ポリカプロラクトンPCLH7（ダイセル化学工業製）のみを使用して、実施例III-1と同様にして杭を作成した。

一方、上記ラボプラスミル加熱混練物の一部を使用して実施例III-1と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表III-1に示す。

（比較例III-4）

ポリ塩化ビニルを使用して杭を作成した。

この結果、実施例III-1及びIII-3では生分解率は、36%と40%であり、  
ポリエステル樹脂（A）、（B）およびポリカプロラクトンの混合比率から期待  
される生分解率（実施例III-1では10%、実施例III-3では22%）よりも、  
それぞれ約260%と100%改善されていることが分かった。これはポリエス  
テル樹脂（A）、（B）はポリカプロラクトンにより、誘引分解したものと考え  
ることができる。

これに対して従来からのポリ塩化ビニル製杭は生分解性が無い。

表III-1

	実施例 III-1	実施例 III-3	比較例 III-1	比較例 III-2	比較例 III-3
破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	6.20	3.40	6.00	3.55	6.10
破断時伸び (%)	5.60	2.85	5.30	2.80	7.30
耐熱性 (℃)	115	115	118	118	60
生分解性 (分解率 %)	36	40	2	15	81

機械特性：機械強度、破断時伸び測定は、サンプルは3号ダンベルを使用し、  
JIS 7112に準じて行った。

耐熱性：樹脂片（30×30×1mm）を2枚重ねて、オーブン中で加熱し、  
融着状況を観察し、融着が生じる最低温度を求めた。

生分解性：JIS K 6950に準じて、活性汚泥中での酸素消費量から生  
分解性を求めた。結果は4週間培養後の分解率で示した。

表III-2

	実施例 III-2	実施例 III-4
組成比（重量部）		
脂肪族ポリエステル（A）	49	—
脂肪族ポリエステル（B）	—	49
ポリカプロラクトンPH7	21	21
タルク	30	30
比重 (g / cm <sup>3</sup> )	1.46	1.45
ピカット軟化点 (°C)	107	110
曲げ強度 (kg / cm <sup>2</sup> )	430	440
引張強度 (kg / cm <sup>2</sup> )	288 (降伏点)	290 (降伏点)
生分解性(分解率%)	42	46

以上のことから、ポリカプロラクトンを混練した樹脂組成物から得られた杭では、製造時に被混練脂肪族ポリエステル樹脂の融点低下等物性の低下を殆ど伴うことなく、脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトン混合による生分解性の改善効果が明らかである。

また、タルクを配合した杭では、樹脂が硬いので杭をハンマー等で打ち込み易く、さらに杭の生分解性が向上する。

内部に肥料及び／又は薬品を含む生分解性杭は、特に傾斜地で柿、梨、ミカン、リンゴ等を栽培する場合に、樹木の根の近傍に打設することにより、緩効的に施肥等が行われ、手間が大幅に省けるとともに、肥料等の風雨等による散逸が防がれ有効に利用される。

#### (本発明の[IV]の実施例)

##### (実施例IV-1)

コハク酸 (Mw=118) 35.4重量部と1,4-ブタンジオール (Mw=90) 29.1重量部とテトライソプロピルチタネート 0.02重量部を攪拌機、分流管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、2

0 0 ℃で2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、0. 5 mmHg以下に到達した後、200℃で5時間攪拌し、水及び過剰の1, 4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂を合成した。

次に、窒素雰囲気常圧下、200℃でヘキサメチレンジイソシアネート ( $M_w = 168$ ) を0. 8重量部添加して、分子量を上げたポリエステル樹脂(A)を合成した。ポリエステル樹脂(A)の数平均分子量はGPCによる標準スチレン換算で約44, 000、重量平均分子量は約185, 000であった。

ポリエステル樹脂(A)100重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」(ダイセル化学工業製、数平均分子量70, 000)11. 1重量部をラボプラスミルに供給して150℃、30 rpmで混練し、トルクが安定した後、更に10分間加熱混練した。得られた樹脂組成物をスクエア目合ネット成形機で、縦ストランド及び横ストランド幅約1mm、厚み0. 5mm、目開き2mmになるように押し出し、加熱融着し、ネットに成形された。ネットは製品幅60、長さ60cmにカットされて植物保護資材とされた。

得られた植物保護資材は植物の若木の周囲を取り囲むように、縦方向の長さの半分が埋め込まれた。これによって野ウサギ等による食害が防がれ、植物は十分な大きさに成長し、また使用後植物保護資材は、自然環境下でその形状を保たないほどに崩壊、分解された。

一方、上記ラボプラスミル加熱混練物の一部を加熱プレス成形して150×150×1mmシートを作製し、物性を測定した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱(150℃、10分間)し、加圧成形(150℃、10kg/cm<sup>2</sup>、10分間)した後、自然放冷し、金型からシートを取り出す方法で行った。結果を表IV-1に示す。

#### (実施例IV-2)

ポリエステル樹脂(A)100重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」(ダイセル化学工業製、数平均分子量70, 000)11. 1重量部、及びポリエステル樹脂(A)100重量部と、ポリカプロラクトン11. 1重量部の合計に対して、タルク47. 6重量部(全配合物中の30重量%)を配合し、ラボプラスミルに供給して150℃、30 rpmで混練し、トルクが安定した後、更

に10分間加熱混練した。得られた樹脂組成物を実施例IV-1と同様にして成形し、幅90cm、長さ180cmにカットされて植物保護資材とされた。

得られた植物保護資材を樹木の幹の周囲に巻き付けた。これによって鹿等による食害が防がれ、また所定期間後植物保護資材は、自然環境下でその形状を保たないほどに崩壊、分解された。

一方、上記ラボプラスミル加熱混練物の一部を使用して実施例IV-1と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表IV-2に示す。

(実施例IV-3)

コハク酸ジメチル ( $M_w = 146$ ) 43.8重量部、1,4-ブタンジオール 29.1重量部、テトライソプロピルチタネート 0.02重量部を攪拌機、分流管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、19.0°Cで2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、1~0.5mmHgで200°Cに昇温して8時間攪拌し、更に0.5~0.1mmHgで210~220°Cに昇温して5時間攪拌し、メタノール及び過剰の1,4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂(B)を合成した。ポリエステル樹脂(B)の数平均分子量は約38,000、重量平均分子量は約75,000であった。

ポリエステル樹脂(B)を10.0重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH1P」(ダイセル化学工業製、数平均分子量10,000) 11.1重量部及びシクロヘキシミド 0.1重量部を使用して実施例IV-1と同様にして、植物保護資材を作成した。

得られた植物保護資材は、農作物用に使用されてネズミ、モグラによる食害を防止することができた。収穫後、植物保護資材は自然環境下で分解され、植物保護資材の形状が残っていなかった。

一方、上記ラボプラスミル加熱混練物の一部を使用して実施例IV-1と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表IV-1に示す。

(実施例IV-4)

ポリエステル樹脂(B) 10.0重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH1P」(ダイセル化学工業製、数平均分子量10,000) 11.1重量部、及びポリエステル樹脂(B) 10.0重量部とポリカプロラクトン 11.1重量部の合

計に対して、タルク 47.6 重量部（全配合物中の 30 重量%）になるように配合しラボプラストミルに供給して 150°C、30 rpm で混練し、トルクが安定した後、更に 10 分間加熱混練した。得られた樹脂組成物を使用して実施例 IV-2 と同様にして植物保護資材を作成した。

得られた植物保護資材は、左右両端を支柱に固定して高さ 90 cm、全幅約 5 m のフェンス状にして、植物の動物による食害を防止した。フェンスが不要になったところで取り外し、切断して堆肥の中に放置し、自然分解させた。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 IV-1 と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表 IV-2 に示す。

#### （実施例 IV-5）

ポリエステル樹脂（A）70 重量部と、ポリカプロラクトン「PCL H7」30 重量部を使用した以外は実施例 IV-1 と同様にして植物保護資材を成形した。

得られた植物保護資材を樹木の幹の周囲に巻き付けた。これによって鹿等による食害が防がれ、また所定期間後植物保護資材は、自然環境下でその形状を保たないほどに崩壊、分解された。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 IV-1 と同様にしてシートを作製し、生分解性を測定したところ 75 % であった。

#### （比較例 IV-1）

ポリエステル樹脂（A）のみから、実施例 IV-1 と同様にして植物保護資材を作成したが生分解性は不十分であった。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 IV-1 と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表 IV-1 に示す。

#### （比較例 IV-2）

ポリエステル樹脂（B）のみから、実施例 IV-1 と同様にして植物保護資材を作成したが生分解性は不十分であった。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例 IV-1 と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表 IV-1 に示す。

#### （比較例 IV-3）

ポリカプロラクトン PCL H7（ダイセル化学工業製）のみから、実施例 IV-1

と同様にして植物保護資材を作成したが機械物性、成形性が不十分であった。

一方、上記ラボプラストミル加熱混練物の一部を使用して実施例IV-1と同様にしてシートを作製し、物性を測定した。結果を表IV-1に示す。

(比較例IV-4)

低密度ポリエチレンを使用して植物保護資材を作成したが生分解性が無い。

表IV-1

	実施例 IV-1	実施例 IV-3	比較例 IV-1	比較例 IV-2	比較例 IV-3
破断強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	620	340	600	355	610
破断時伸び (%)	560	285	530	280	730
耐熱性 (℃)	115	115	118	118	60
生分解性 (分解率 %)	36	40	2	15	81

表IV-2

	実施例 IV-2	実施例 IV-4
組成比 (重量部)		
脂肪族ポリエステル (A)	49	—
脂肪族ポリエステル (B)	—	49
ポリカプロラクトンPH7 タルク	21 30	21 30
比重 (g/cm <sup>3</sup> )	1.46	1.45
ビカット軟化点 (℃)	107	110
曲げ強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	430	440
引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	288 (降伏点)	290 (降伏点)
生分解性 (分解率 %)	42	46

機械特性：機械強度、破断時伸び測定は、サンプルは3号ダンベルを使用し、J I S 7112に準じて行った。

耐熱性：樹脂片 (30×30×1mm) を2枚重ねて、オーブン中で加熱し、融着状況を観察し、融着が生じる最低温度を求めた。

生分解性：J I S K 6950に準じて、活性汚泥中での酸素消費量から生分解性を求めた。結果は4週間培養後の分解率で示した。

この結果、実施例IV-1及びIV-3では生分解率は、36%と40%であり、ポリエステル樹脂(A)、(B)およびポリカプロラクトンの混合比率から期待される生分解率(実施例IV-1では10%、実施例IV-3では2.2%)よりも、それぞれ約260%と100%改善されていることが分かった。これはポリエステル樹脂(A)、(B)はポリカプロラクトンにより、誘引分解したものと考えることができる。

これに対して従来からのポリオレフィン製植物保護資材は生分解性が無い。

以上のことから、ポリカプロラクトンを混練した樹脂組成物から得られた植物保護資材では、製造時に被混練脂肪族ポリエステル樹脂の融点低下等物性の低下を殆ど伴うことなく、脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトン混合による生分解性の改善効果が明らかである。

また、タルクを配合した植物保護資材では、さらに生分解性が向上する。

本発明の植物保護資材は植物の幹等に巻くなどして、植物のネズミ、モグラ、野ウサギ、鹿あるいは鳥等による食害を防止することが可能であり、内部に忌避剤を含む植物保護資材を使用することもできる。

#### (本発明の[V]の実施例)

##### [実施例V-1]

ポリカプロラクトン(PCLH7(ダイセル化学工業(株)製))30部とポリ1,4-ブタンジオール-コハク酸エステル(ビオノーレ#1001(昭和高分子(株)製))70部を2軸スクリュータイプのペント式押出機(40mm径)に入れ、ダイス温度180°Cで押出してラクトン含有樹脂のペレットを得た。

このラクトン含有樹脂のメルトインデックスは2g/10minであった。

調製したペレットを用いて以下の如き成形条件でTダイ押出法によりテープを製造し、テープの物性を測定した。結果を表V-1に示す。

##### 成形条件

押出機: 40mm径押出機

スクリュー:L/D=28、MDPE(中密度ポリエチレン)用スクリュー

Tダイ：幅50mm、ギャップ3.0mm  
押出温度：シリンダー先端部において170°C  
ダイ温度：170°C  
樹脂温度（T1）：160°C  
スクリュー回転数：15 rpm  
吐出量：15 kg/hr  
縦延伸倍率：5倍

表V-1

		実施例 V-1	実施例 V-2	比較例 V-1
引張降伏強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	MD方向	2.57	3.09	3.15
	TD方向	2.33	2.82	3.06
100%モジュラス (kg/mm <sup>2</sup> )	MD方向	2.00	2.22	2.34
	TD方向	1.94	2.06	2.08
抗張力 (kg/mm <sup>2</sup> )	MD方向	3.74	4.21	4.12
	TD方向	3.38	3.93	3.88
伸び (%)	MD方向	405	320	146
	TD方向	377	304	127
引裂強度 (kg/mm)	MD方向	22.3	21.8	24.2
	TD方向	17.4	20.7	21.4
ヤング率 (kg/cm <sup>2</sup> )	MD方向	5932	15982	12321
	TD方向	4828	13787	10184

## [実施例V-2]

実施例V-1で使用したポリカプロラクトン30部とポリ1,4-ブタンジオール-コ-ハク酸エステル70部からなるラクトン含有樹脂70部に対してタルク30部を加えて、2軸スクリュータイプのペント式押出機（40mm径）に入れ、ダイス温度180°Cで押出してラクトン含有樹脂組成物のペレットを得た。

調製したペレットを用いて実施例V-1と同様の成形条件でTダイ押出法によりテープを製造し、テープの物性を測定した。結果を表V-1に示す。

## [比較例V-1]

ポリプロピレンのペレットを用いて実施例V-1と同様の成形条件でTダイ押出法によりテープを製造した。調製したペレットを用いて実施例V-1と同様の成形条件でTダイ押出法によりテープを製造し、テープの物性を測定した。結果を表V-1に示す。

この結果、従来のポリプロピレン製の梱包・包装用テープ並以上のテープが得られた。

また、実施例V-1、V-2及び比較例V-1のテープを、下記方法により生分解性試験を行った結果、活性汚泥による分解では実施例V-1とV-2のテープは28日間で約75%が分解したが、比較例V-1のテープは全く分解しなかった。

#### (本発明[VI]の実施例)

本発明に用いられる樹脂の数平均分子量の測定は、次のGPC法により行なつた。

測定装置：Shodex GPC KF-304L(昭和電工株式会社製)、溶離液：CHCl<sub>3</sub>、サンプルカラム：Shodex No 9506461 3本、ポリマー溶液：0.1 wt %, 200 μl, 操作条件：液流量1.0 ml/分、カラム温度50°C、圧力30 kg/cm<sup>2</sup>、検出器：Shodex RI、分子量スタンダード：標準ポリスチレン

なお、機械物性の測定はJIS K7127により、以下の条件で行った。

テンション：島津製作所製オートグラフ。

サンプル：3号ダンベル。

引張速度：200 mm/min.

本発明のカードの生分解性は、カードを畑土壤中に埋設し、放置後の分解状態を目視により観察した。

#### (参考実施例VI-1及びVI-2)

ポリ乳酸系樹脂(A)としてラクティ1012(島津製作所製、数平均分子量70,000)、ポリカプロラクトン系樹脂(C)としてPCLH-7(ダイセル化学工業製、数平均分子量100,000)、及び、脂肪族ポリエステル樹脂(B)としてビオノーレ#3020(昭和高分子製、コハク酸と1,4-ブタン

ジオール／エチレングリコールコポリエステル、数平均分子量20,000)、ジオール／エチレングリコールコポリエステル、数平均分子量20,000)、ビオノーレ#1003(昭和高分子製、コハク酸と1,4-ブタンジオールポリエステル数平均分子量70,000)を使用した。

ポリ乳酸系樹脂(A)、ポリエステル樹脂(B)およびポリカプロラクトン系樹脂(C)を表VI-1に示す割合で混合し、ラボプラスミルにより180°Cで5分間混練した。得られた組成物を加熱プレス成形し、150×150×1.0mシートを作製した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱(1mシートを作製した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱(180°C, 10分間)し、加圧成形(180°C, 100kg/cm<sup>2</sup>, 10分間)した後、自然放冷し、金型からシートを取り出す方法で行った。

結果を表VI-1に示す。なお、表においてラクティ#1012はラクティと、PCLH-7はH7と略記した。

表からわかるように、生分解性、剛性、韌性およびブロッキング温度100°C以上の耐熱性に優れた生分解性樹脂組成物が得られた。

(参考実施例VI-3~VI-6)

ポリ乳酸系樹脂(A)としてラクティ#1012(島津製作所製、数平均分子量70,000)、ポリカプロラクトン系樹脂(C)としてPCLH-7(ダイセル化学工業製、数平均分子量100,000)、及び、脂肪族ポリエステル樹脂(B)としてビオノーレ#1001(昭和高分子製、コハク酸と1,4-ブタンジオールポリエステル、数平均分子量約100,000)、ビオノーレ#1003(昭和高分子製、コハク酸と1,4-ブタンジオールポリエステル、数平均分子量70,000)を使用した。

ポリ乳酸系樹脂(A)、ポリエステル樹脂(B)およびポリカプロラクトン系樹脂(C)を表VI-1に示す割合で混合し、ラボプラスミルにより190°Cで5分間混練した。得られた組成物を加熱プレス成形し、150×150×1.0mシートを作製した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱(180°C, 10分間)し、加圧成形(190°C, 100kg/cm<sup>2</sup>, 10分間)した後、自然放冷し、金型からシートを取り出す方法で行った。

結果を表VI-1に示す。表からわかるように、生分解性、剛性、韌性およびブロッキング温度100°C以上の耐熱性に優れた生分解性樹脂組成物が得られた。

このことは、基材の硬度が増し、寸法安定性が向上することを意味する。

表VI-1

		参考実施例					
		VI-1	VI-2	VI-3	VI-4	VI-5	VI-6
配合比	ラクティ (g) H7 (g)	30 15	30 15	50 30	50 30	40 30	30 30
相溶化剤 (g)	ビオノーレ #3020	ビオノーレ #1003	ビオノーレ #1001	ビオノーレ #1003	ビオノーレ #1003	ビオノーレ #1003	ビオノーレ #1003
	2.5	2.5	20	20	30	40	
物性	降伏点強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	360	400	420	410	340	310
	破断強度 (kgf/cm <sup>2</sup> )	260	270	290	290	290	260
	伸び (%)	140	90	230	170	150	240
	フロッキング 温度 (°C)	—	—	118	115	110	100
生分解性	分解率 (%)	—	—	70	70	70	75

(参考比較例VI-1～VI-5)

比較のため相溶化剤なし、相溶化剤がエポキシ化スチレン--ブタジエンースチレンブロック共重合体「E S B S」（ダイセル化学工業製、数平均分子量10,000）、エチレングリジルメタクリレート共重合体「ボンドファースト7M」（住友化学工業製、数平均分子量10,000）、P C L H 1 P（ダイセル化学工業製、数平均分子量10,000）を10%含有するポリカーボネート樹脂及びハイトレル40507（三井デュポンポリケミカル製、ブチレン／ポリテトラメチレンエーテルグリコールコポリテレフタレート）を使用した。結果を表

VI-2に示す。

相溶化剤が生分解性がない場合には、三成分系樹脂組成物は生分解性が悪く、脂肪族ポリエステルを5～50重量%含まないものは生分解性が悪い他、5重量%未満では伸びが悪く、50重量%を超えるとブロッキング温度が低下する。

表VI-2

		参考比較例					
		VI-1	VI-2	VI-3	VI-4	VI-5	VI-6
配合比	ラクティ (g) H7 (g) 相溶化剤 (g)	30 15 なし	30 15 ESBS	30 15 ボンドファスト 7M 2.5	30 15 PCLH10 %入PC 2.5	30 15 ハイトレル #40507 2.5	30 30 ビオノーレ #1003 50
物理性	降伏点強度 (kgf/cm <sup>2</sup> ) 破断強度 (kgf/cm <sup>2</sup> ) 伸び (%) ブロッキング 温度 (°C)	400 240 30 —	390 320 60 —	360 280 110 —	430 280 180 —	380 260 120 —	310 290 340 60
生分解性	分解率 (%)	—	—	—	—	—	80

(参考比較例VI-6)

ポリ乳酸系樹脂(A)としてラクティ1012(島津製作所製、数平均分子量7,000,000)、ポリカプロラクトン系樹脂(C)としてPCLH-7(ダイセル化学工業製、数平均分子量100,000)、及び、脂肪族ポリエステル樹脂(B)としてビオノーレ#1003(昭和高分子製、コハク酸と1,4-ブタン

ジオールポリエステル、数平均分子量70,000)を表VI-2に示す割合で使用した他は参考実施例VI-3と同様に行った。

結果を表VI-2に示す。表からわかるように、ブロッキング温度が低かった。

#### (実施例VI-1)

参考実施例VI-3で使用したものと同じ種類の樹脂混合物100重量部に、マイカ(HAR160白石工業株式会社製)35.0重量部、酸化チタン5.6重量部をベント式押出機にて混練後、得られた樹脂組成物をTダイ溶融押出機により加工温度200°Cで規定の厚さに押し出し後、二軸延伸、カレンダー処理を行ない、表面平滑性を向上させた厚さ190μmのシートを得た。このシートは曲げ弾性率が40,000kgf/cm<sup>2</sup>を示し、ポリエチレンテレフタレート樹脂シートに近い特性が得られた。このシートの生分解性を測定するため、シートを微粉末に粉碎後乾燥し、JIS K6950に準じて測定した。その結果、シート中のプラスチックスに換算し70重量%の良分解性であった。なお、比較のためPLACCEL H7とビオノーレ#1003について同様に生分解性を測定した結果、それぞれ81重量%、2重量%であった。

このシートに下記の組成からなる磁気塗料をナイフコーティングにより約1.0μmの黒色磁気記録層を形成し、約3000ガウスの水平磁界中の磁場配向をかけた後、100°Cの熱風で3分間乾燥させた。シートへの磁気塗料の形成性は良好であった。

#### (磁気塗料の組成)

磁性分(17500e:バリウムフェライト)100部、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体(VAGF:ユニオンカーバイト社製)20部、ポリウレタン樹脂(ニッポンラン2304:日本ポリウレタン工業)30部、ヘキサメチレンジソシアネート(コロネートHX:日本ポリウレタン工業)2部、カーボンブラック(#3000:三菱化成社製)5部、分散剤(ガーファックRE-610:東邦化学社製)3部、希釈溶剤(トルエン/MEK/MIBK)100部。

前記シートを縦57.5mm×横85.0mmのサイバネ規格の図VI-1に示すカード1を作製した。このカード1を、カードの読み取り、書き込み装置を有するゲートに2m/secで通過させたところ、異常は生じなかった。このカード

を水中に30秒間浸漬した後、水を拭き取り、同様にゲートを通過させたが、異常は生じなかった。この時の剛度は25 g f/cmであり、水への浸漬の前後ににおいて変化はなかった。さらにこのカード1を畑土壤中に埋設し、分解状態を観察したところ、4カ月経過後には、磁気記録層を残して、形状も保持されてない状態であった。

#### (実施例VI-2)

参考実施例VI-6で使用したものと同じ種類の樹脂混合物100重量部およびマイカ(HAR160 白石工業株式会社製)40重量部、酸化チタン6.7重量部をベント式押出機にて混練後、これをTダイ溶融押出機により加工温度200°Cで規定の厚さに押し出し後、二軸延伸、カレンダー処理を行い、表面平滑性を向上させた厚さ560μmのコアシートを作製した。このシートについて実施例VI-1と同様に生分解性を測定した。その結果、シート中のプラスチックスに換算し7.5重量%の良分解性であった。

次に実施例VI-1と同じ配合の組成物をTダイ溶融押出機により加工温度200°Cで規定の厚さに押し出し後、二軸延伸、カレンダー処理を行い、表面平滑性を向上させた厚さ100μmのカバーシートを作製した。さらにコアシート12の両面にカバーシート13を積層し、図VI-3に示すカード11とした。このカードの引っ張り強度は4.9kg/mm<sup>2</sup>を示し、軟化温度は100°Cであり、塩化ビニル樹脂製カードよりも高く、また150°Cの流動パラフィン中に5分間浸漬せたが、シート間の剥離は生じることなく、全体として塩化ビニル樹脂製カードと同程度以上の特性を示した。また、シートへの磁気塗料の形成性は良好であった。なお、このカード11を畑土壤中に埋設し、分解状態を観察したところ、4カ月経過後には、磁気記録層を残して、形状も保持されてない状態であった。

#### (比較例VI-1)

樹脂として、数平均分子量90000の脂肪族ポリエステル樹脂(コハク酸系ポリエステル樹脂、昭和高分子(株)製ビオノーレ#1003)100重量部と数平均分子量100000のポリカプロラクトン(ダイセル化学工業(株)製PLACCEL H7)43重量部を使用し、これにマイカ(HAR160白石工業株式会社製)50重量部、酸化チタン8重量部を混練した以外は、実施例VI-1

と同様に行い磁気塗料を塗布したシートを得た。

得られたシートからのは、剛性が不足であり、カードの読み取りに異常をじた。

(比較例VI-2)

数平均分子量52000の樹脂（コハク酸と1,4-ブタンジオールとの脂肪族ポリエステル樹脂100重量部、ポリカプロラクトン（ダイセル化学工業（株）製PLACCEL H7）50重量部およびマイカ（HAR160 白石工業株式会社製）60重量部、酸化チタン10重量部を混練した以外は、実施例VI-2と同様に行った。

得られたシートからのは、剛性が不足であり、カードの読み取りに異常をじた。

(本発明の[VII]の実施例)

(実施例VII-1)

予めコロナ放電処理を施した紙（晒しクラフト紙、秤量80g/m<sup>2</sup>）を用意した。

予め、60℃、3時間、乾燥したポリカプロラクトン（ダイセル化学工業（株）製）30部とポリ1,4-ブタンジオール-コハク酸エステル（ビオノーレ1003（昭和高分子（株）製））70部の混合物のメルトイインデックスは20であった。

ポリカプロラクトンとビオノーレを上記比率で2軸スクリュータイプのベント式押出機（40mm径）に供給し、ダイス出口温度200℃、引取速度20m/minでフィルム状に押出して、該樹脂フィルムと上記紙を冷却ロールとプレスロールにより熱・圧着して樹脂層の厚さ30μmの生分解性積層体を得た。

得られた生分解性積層体を使用して、生分解性樹脂層（1）を内側にして袋状に折り畳み、入り口を除きヒートシールして袋を作成した。袋の中に書類を入れた後、入り口をヒートシールにより封じた。

このものは、雨に当たっても中の書類は濡れなかった。

また、生分解性樹脂層（1）のフィルムを堆肥中に埋めて、60日放置したところ、フィルムの形状は残っていなかった。

## (実施例VII-2)

ポリカプロラクトン (PCLH7 (ダイセル化学工業(株) 製)) 30部と脂肪族ポリエステル (ビオノーレ#1001 (昭和高分子(株) 製)) 70部を2軸スクリュータイプのベント式押出機 (40mm径) に供給し、ダイス温度180°Cで押出してラクトン含有樹脂のペレットを得た。

このラクトン含有樹脂のメルトインデックスは2g/10minであった。

調製したペレットを用いて以下の如き成形条件でTダイ押出法によりフィルムを製造し、該フィルムを実施例VII-1で使用した紙の両面にラミネートした。

## 成形条件

押出機：40mm径押出機

スクリュー：L/D=28、MDPE (中密度ポリエチレン) 用スクリュー

Tダイ：幅5.0mm、ギャップ3.0mm

押出温度：シリンダー先端部において200°C

ダイ温度：200°C

樹脂温度(T1)：180°C

スクリュー回転数：15 rpm

吐出量：15kg/hr

また、実施例VII-2で得られたフィルムを、下記方法により生分解性試験を行った結果、活性汚泥による分解では実施例VII-2の積層体は28日間で約75%が分解した。

## (実施例VII-3)

脂肪族ポリエステル (ビオノーレ#1003 (昭和高分子(株) 製)、メルトイデックス5.6) を2軸スクリュータイプのベント式押出機 (40mm径) に入れ、ダイス温度200°Cでフィルム状に押出して、該樹脂フィルムを実施例VII-1で使用した紙の2枚の間に挟み、冷却ロールとプレスロールにより熱・圧着して樹脂層の厚さ約30μmの生分解性積層体を得た。

## (実施例VII-4)

コハク酸 (Mw=118) 35.4gと1,4-ブタンジオール (Mw=90) 29.1gとテトライソプロピルチタネート0.02gを攪拌機、分流管、

ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、200℃で2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、0.5 mmHg以下に到達した後、200℃で5時間攪拌し、水及び過剰の1,4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂を合成した。

次に、窒素雰囲気常圧下、200℃でヘキサメチレンジイソシアネート ( $M_w = 168$ ) を0.8 g 添加して、分子量を上げたポリエステル樹脂 (A) を合成した。ポリエステル樹脂 (A) の数平均分子量はGPCによる標準スチレン換算で約44,000、重量平均分子量は約185,000であった。

ポリエステル樹脂 (A) とポリカプロラクトンとの混練およびシートサンプルの成形は、以下の方法で行った。

ポリエステル樹脂 (A) を100重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」(ダイセル化学工業製、数平均分子量70,000) 11.1重量部をラボプラストミルに供給して150℃、30 rpmで混練し、トルクが安定した後、更に10分間加熱混練した。得られた樹脂組成物を加熱プレス成形し、 $150 \times 150 \times 1$  mmシートを作製した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱(150℃、10分間)し、加圧成形(150℃、 $100 \text{ kg/cm}^2$ 、10分間)した後、自然放冷し、金型からシートを取り出す方法で行った。

生分解性結果は、4週間培養後の分解率で、36%であった。

#### (実施例VII-5)

ニハク酸ジメチル ( $M_w = 146$ ) 43.8 g、1,4-ブタンジオール29.1 g、テトライソプロピルチタネート0.02 gを攪拌機、分流管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、190℃で2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、1~0.5 mmHgで200℃に昇温して8時間攪拌し、更に0.5~0.1 mmHgで210~220℃に昇温して5時間攪拌し、メタノール及び過剰の1,4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂 (B) を合成した。ポリエステル樹脂 (B) の数平均分子量は約38000、重量平均分子量は約75000であった。

ポリエステル樹脂 (B) とポリカプロラクトンとの混練とシートサンプルの成形は、以下の方法で行った。

ポリエステル樹脂（B）を100重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH1 P」（ダイセル化学工業製、数平均分子量10,000）11.1重量部をラボプラスミルに供給して150℃、30 rpmで、トルクが安定した後、10分間加熱混練した。得られた樹脂組成物を、加熱プレス成形して150×150×1 mmシートを作製した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱（150℃、10分間）し、加圧成形（150℃、100 kg/cm<sup>2</sup>、10分間）した後、自然放冷し、金型からシートを取り出す方法で行った。

生分解性を、実施例VII-4と同様にして求めた。結果は4週間培養後の分解率で、40%であった。

この結果、実施例VII-4、VII-5の実際の生分解性結果は、ポリエステル樹脂（A）、（B）およびポリカプロラクトンの混合比率から期待される生分解率（実施例VII-4では10%、実施例VII-5では2.2%である。）よりも、それぞれ約260%と100%改善されていることが分かる。これはポリエステル樹脂（A）、（B）はポリカプロラクトンにより、誘引分解したものと考えができる。

以上のことから、ポリカプロラクトンを混練することにより、被混練脂肪族ポリエステル樹脂の融点低下等物性の低下を殆ど伴うことなく、混練による生分解性の改善効果が明らかである。

#### （本発明の[VIII]の実施例）

##### [実施例VIII-1]

予め、60℃、3時間、乾燥したポリカプロラクトンとしてプラクセルH7（商品名、ダイセル化学工業（株）製、数平均分子量70,000）と脂肪族ポリエステル樹脂としてポリ1,4-ブタンジオール-コハク酸エステル（ビオノーレ1003（昭和高分子（株）製））を2軸スクリュータイプのペント式3色押出機（40 mm径）に供給し、ダイス出口温度200℃、引取速度20 m/m inで、中心層が厚さ200 μmのポリカプロラクトンであり、両外層がそれぞれ厚さ200 μmの脂肪族ポリエステル樹脂である3層フィルムを得た。

得られた生分解性積層フィルムの引裂強度は、各樹脂単独で成形した600 μ

mのフィルムよりも、引裂強度が向上した。

また、生分解性積層フィルムを堆肥中に埋めて、60日放置したところ、フィルムの形状は残っていなかった。

また、得られた積層フィルムを、下記方法により生分解性試験を行った結果、活性汚泥による分解では28日間で約75%が分解した。

生分解性試験方法：上記で得られた積層フィルムを粉碎し、都市下水汚泥環境下にて、JIS K 6950に準じた28日間の生分解性試験に供した。

#### [実施例VIII-2]

コハク酸(MW=118)35kgと1,4-ブタンジオール(MW=90)29kgとテトライソプロピルチタネート0.02kgを攪拌機、分流管、ガス導入管、減圧用管を備えた反応器に入れ、窒素雰囲気常圧下、200°Cで2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、0.5mmHg以下に到達した後、200°Cで3時間攪拌し、水及び過剰の1,4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂を合成した。

次に、窒素雰囲気常圧下、200°Cでヘキサメチレンジイソシアネート(MW=168)を0.8kg添加して、分子量を大きくしたポリエステル樹脂(A)を合成した。ポリエステル樹脂(A)の数平均分子量はGPCによる標準スチレン換算で約44,000、重量平均分子量は約180,000であった。

上記で得られた脂肪族ポリエステル樹脂を使用した以外は、実施例VIII-1と同様にして中心層がポリカプロラクトンであり、両外層が脂肪族ポリエステル樹脂の3層積層フィルムを得た。

得られた生分解性積層フィルムの引裂強度は、各樹脂単独で成形した600μmのフィルムよりも、引裂強度が向上した。

このフィルムを、ヒートシールにより繋げて、トンネルハウス用農業用フィルムに加工した。この農業用フィルムは、ヒートシール強度が十分であり、また光線透過率が高く、露地物野菜栽培用に適していた。

また、生分解性積層フィルムを堆肥中に埋めて、60日放置したところ、フィルムの形状は残っていなかった。

また、得られた積層フィルムを、生分解性試験を行った結果、活性汚泥による

分解では28日間で約40%が分解した。

[実施例VIII-3]

数平均分子量100,000のポリ乳酸を脂肪族ポリエステル樹脂として使用した以外は、実施例VIII-1と同様にして中心層がポリカプロラクトンであり、両外層が脂肪族ポリエステル樹脂の3層積層フィルムを得た。

得られた生分解性積層フィルムの引裂強度は、各樹脂単独で成形した600μmのフィルムよりも、引裂強度が向上した。

また、生分解性積層フィルムを堆肥中に埋めて、60日放置したところ、フィルムの形状は残っていなかった。

また、得られた積層フィルムを、生分解性試験を行った結果、活性汚泥による分解では28日間で約7.5%が分解した。

[実施例VIII-4]

両外層用の樹脂として、プラクセルH7:ビオノーレ1003を重量比で3:7で混合した生分解性樹脂を使用した以外は、実施例VIII-1と同様にして、中心層がポリカプロラクトンであり、両外層が脂肪族ポリエステル樹脂とラクトン樹脂の混合物である3層積層フィルムを得た。

生分解性積層フィルムを堆肥中に埋めて、60日放置したところ、フィルムの形状は残っていなかった。

また、得られた積層フィルムを、生分解性試験を行った結果、活性汚泥による分解では28日間で約80%が分解した。

[実施例VIII-5]

ポリカプロラクトンを中心層にして、ビオノーレ1003を一方の側の外層に、数平均分子量100,000のポリ乳酸を他の側の外層に使用した以外は、実施例VIII-1と同様にして3層積層フィルムを得た。

得られた生分解性積層フィルムの引裂強度は、各樹脂単独で成形した600μmのフィルムよりも、引裂強度が向上した。

また、生分解性積層フィルムを堆肥中に埋めて、60日放置したところ、フィルムの形状は残っていなかった。

また、得られた積層フィルムを、生分解性試験を行った結果、活性汚泥による

分解では28日間で約70%が分解した。

(本発明の[IX]の実施例)

[i. ポリカプロラクトンの放射線処理の効果]

(参考例1)

ポリカプロラクトンのペレット(メルトインデックス2.57g/10分)を融点以上に加熱したのち50℃に冷却し、非晶状態にある内に放射線として電子線を60kGyおよび160kGy照射したところ、得られた処理ペレットのメルトインデックスはそれぞれ0.05g/10分(後記ゲル分率60%)および0.03g/10分(ゲル分率80%)であった。該未処理ペレットおよび処理ペレットを都市下水汚泥環境下にて、JIS K6950に準じた25℃、4週間の生分解性試験に供した。その結果、未照射処理品の分解率が55%であったのに対し、照射処理品はそれぞれ86.2%、77.2%であった。更に照射処理品を200℃のホットプレスでシート状にし、粉碎した試料について同様に生分解性試験を行った。その結果、分解率はそれぞれ87.0%、87.8%であった。

照射線種を電子線から $\gamma$ 線に変えて行い、同様の試験結果を得た。

(参考例2)

参考例1で使用したポリカプロラクトンに電子線の照射量を15kGyとして常温で照射した。処理ペレット(メルトインデックスは1.0g/10分、ゲル分率0.2%)を40mmΦのT-ダイを設けた押出機(樹脂温度150℃)で押し出し、厚さ約270μmのシートを得た。得られたシートについて、常温で、引裂試験、JIS K7211に準じた耐衝撃強度試験およびJIS K6782に準じた引張試験を行い、同様にシート化した未照射処理品の試験結果と比較した。

その結果、未照射処理品、照射処理品の順に、引張強度(MD:縦方向)は260、280kgf·cm、同横方向(TD)は210、230kgf·cm、引張伸度(MD)は1130、1240%、同TDは1130、1160%、引裂強度(MD)は160、270gf、同TDは190、450gf、耐衝撃強

度試験は 23.8、25.2 k g f · cm とそれぞれ向上した。

(参考例 3)

参考例 1 で使用したポリカプロラクトンに常温で、電子線を 10、20、40、100 k Gy 照射して MI とゲル分率 (%) の変化を測定し、下表 IX-1 の値を得た。

表 IX-1

電子線照射量 (k Gy)	0	10	20	40	100
MI (g / 10 min)	2.6	1.0	0.5	0.1	0.08
ゲル分率 (%)	0	0.1	0.2	0.3	23.7

なお、参考例 1～3において、ポリカプロラクトンに生分解性樹脂ビオノーレを添加したものについて照射を検討したが、本質的には変わりはなかった。

[ii] 放射線処理されたラクトン樹脂 (4) または放射線処理されたラクトン樹脂とラクトン樹脂以外の生分解性樹脂との組成物 (4') の調製]

[調製例 1]

ポリカプロラクトン (ダイセル化学工業 (株) 製、商品名 プラクセル H7、数平均分子量 70,000) のペレット 10 g を 1.5 cm 径のガラスアンプルに入れ、それを真空ラインに連結して空気を除去してから密封した。この試料を 80 °C のオープン中で完全融解した後、予め 45 °C に調節しておいた金属ブロックに差し込み、コバルト 60 からの γ 線により線量率 10 k Gy/h で 100 k Gy 照射した。照射後はガラスアンプルを開封し、1.5 cm 径の円柱状 PCL を取り出した。これから厚み約 5 mm の薄板を切り出し、200 メッシュのステンレス金網に包み、クロロホルム液中で 24 時間浸漬し、ゲル分率 (不溶分の割合であり、橋かけ度を表す。) を次式により求めたところ、70 % であった。

$$\text{ゲル分率 (\%)} = (W_2/W_1) \times 100$$

(ここで、 $W_1$ は浸漬前のPCLの乾燥重量を表し、 $W_2$ は浸漬後の不溶分乾燥重量を表す。)

更に、耐熱性を調べるために2~3mm厚みにスライスしたPCLを200℃の熱プレスによりフィルム状に圧縮成形したが、得られたフィルムは極めて透明性に優れたものであった。耐熱性は引張速度100mm/minで高温引張試験機を使って求めた。結果は表IX-2に示す。

バット状ガラス容器にポリカプロラクトンペレットを敷きつめて、前記照射と同程度のゲル分率となるよう調節したポリカプロラクトン40部、ポリ1,4-ブタンジオール-コハク酸エステル60部、流動パラフイン0.5部、ステアリン酸アミド1部を2軸スクリュータイプのベント式押出機(40mm径)に入れ、ダイス温度180℃で押出して樹脂組成物のペレットを得た。

この樹脂組成物のメルトイインデックスは0.1g/10minであった。

#### [調製例2]

γ線により150kGyの線量で照射を行った以外は調製例1に記載の照射工程と同様の工程を経たポリカプロラクトンのゲル分率は8.2%であった。更に耐熱性の試験を調製例1記載の方法で行い、その結果を表IX-2に示した。

上記照射工程を経たポリカプロラクトン40部、ポリ1,4-ブタンジオール-コハク酸エステル60部、流動パラフイン0.5部、ステアリン酸アミド0.8部及び微粉末シリカ(日本エロジル社製「エロジル#200」)0.8部、を用いて調製例1と同様に樹脂組成物のペレットを得た。

この樹脂組成物のメルトイインデックスは0.09g/10minであった。

#### [調製例3]

調製例2に記載の照射工程と同様の工程を経たポリカプロラクトン40部、ポリ1,4-ブタンジオール-コハク酸エステル60部、流動パラフイン0.5部、ステアリン酸アミド0.5部及びエロジル#200(同上)0.5部を用いて調製例1と同様に樹脂組成物のペレットを得た。

この樹脂組成物のメルトイインデックスは0.09g/10minであった。

#### [調製例4]

調製例2に記載の照射工程と同様の工程を経たポリカプロラクトン40部、ポ

リ 1, 4-ブタンジオール-コハク酸エステル 60 部、流動パラフィン 0.5 部、ステアリン酸アミド 0.5 部、エロジル #200 (同上) 0.5 部及びトウモロコシ澱粉 50 部を用いて調製例 1 と同様に樹脂組成物のペレットを得た。

この樹脂組成物のメルトイインデックスは 0.09 g / 10 min であった。

[比較調製例 1]

未照射ポリカプロラクトン 40 部、ポリ 1, 4-ブタンジオール-コハク酸エステル 60 部、流動パラフィン 0.5 部、ステアリン酸アミド 0.8 部、微粉末シリカ (日本エロジル社製「エロジル #200」) 0.8 部を用いて調製例 1 と同様に樹脂組成物のペレットを得た。この樹脂組成物のメルトイインデックスは 3.9 g / 10 分であった。

[iii. 脂肪族ポリエステル樹脂 (1) とポリカプロラクトン (2) からなる生分解性ポリエステル樹脂組成物 (3) の製造]

(製造例 IX-1)

二ハク酸 ( $M_w = 118$ ) 35.4 g と 1, 4-ブタンジオール ( $M_w = 90$ ) 29.1 g と テトライソプロピルチタネート 0.02 g を攪拌機、分流管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、200°C で 2 時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、0.5 mmHg 以下に到達した後、200°C で 5 時間攪拌し、水及び過剰の 1, 4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂を合成した。

次に、窒素雰囲気常圧下、200°C でヘキサメチレンジイソシアネート ( $M_w = 168$ ) を 0.8 g 添加して、分子量を上げたポリエステル樹脂 (1a) を合成した。ポリエステル樹脂 (1a) の数平均分子量は GPC による標準スチレン換算で約 44,000、重量平均分子量は約 185,000 であった。

ポリエステル樹脂 (1a) とポリカプロラクトンとの混練およびシートサンプルの成形は、以下の方法で行った。

ポリエステル樹脂 (1a) を 100 重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH7」(ダイセル化学工業製、数平均分子量 70,000) 11.1 重量部をラボプラストミルに供給して 150°C、30 rpm で混練し、トルクが安定した後、更に 10 分間加熱混練した。これを共押出し用原料とした。

なお、得られた樹脂組成物を加熱プレス成形し、 $150 \times 150 \times 0.125$  mmシートを作製した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱（ $150^{\circ}\text{C}$ , 10分間）し、加圧成形（ $150^{\circ}\text{C}$ ,  $100\text{ kg/cm}^2$ , 10分間）した後、自然放冷し、金型からシートを取り出す方法で行った。これを熱融着用シートとした。

（製造例IX-2）

コハク酸ジメチル（ $M_w = 146$ ）43.8 g, 1, 4-ブタンジオール29.1 g, テトライソプロピルチタネート0.02 gを攪拌機、分流管、ガス導入管、減圧用管を備えたフラスコに入れ、窒素雰囲気常圧下、 $190^{\circ}\text{C}$ で2時間、引き続いて徐々に減圧にしながら、 $1 \sim 0.5 \text{ mmHg}$ で $200^{\circ}\text{C}$ に昇温して8時間攪拌し、更に $0.5 \sim 0.1 \text{ mmHg}$ で $210 \sim 220^{\circ}\text{C}$ に昇温して5時間攪拌し、メタノール及び過剰の1, 4-ブタンジオールを系内から留出除去し、ポリエステル樹脂（1 b）を合成した。ポリエステル樹脂（1 b）の数平均分子量は約38000、重量平均分子量は約75000であった。

ポリエステル樹脂（1 b）とポリカプロラクトンとの混練とシートサンプルの成形は、以下の方法で行った。

ポリエステル樹脂（1 b）を100重量部と、ポリカプロラクトン「PCLH-1P」（ダイセル化学工業製、数平均分子量10,000）11.1重量部をラボプラストミルに供給して $150^{\circ}\text{C}$ 、30 rpmで、トルクが安定した後、10分間加熱混練した。これを共押出し用原料とした。

なお、得られた樹脂組成物を、加熱プレス成形して $150 \times 150 \times 0.125$  mmシートを作製した。加熱プレス成形は、金型に必要量の樹脂を入れて予熱（ $150^{\circ}\text{C}$ , 10分間）し、加圧成形（ $150^{\circ}\text{C}$ ,  $100\text{ kg/cm}^2$ , 10分間）した後、自然放冷し、金型からシートを取り出す方法で行った。これを熱融着用シートとした。

[iv. 多層フィルム又はシートの製造]

多層フィルム又はシートの原料として上記で調製又は製造した物を使用した。

（B）層用原料：調製例1～4で得られた放射線処理されたポリカプロラクトンを含む組成物

(A) 層用原料：製造例IX-1～IX-2で得られた脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンからなる生分解性ポリエステル樹脂組成物

[実施例IX-1～IX-8]

(B) 層250μmとそれを挟む両(A)層125μmからなる3層フィルムを共押出しにより成形した。

(成形条件)

押出機：3マニフォールドダイ押出機

押出温度：シリンダー先端部において各170℃

ダイ温度：各170℃

(B) 層用樹脂温度(T1)：150℃

両(A)層用樹脂温度(T1)：160℃

スクリュー回転数：各15r.p.m.

吐出量：(B)層1.0kg/h.r

吐出量：(A)層各5kg/h.r

二軸延伸倍率3倍

得られた共押出しフィルムは、いずれも、縦、横共に十分な引張強度を有し

(A)層と(B)層の接着強度は大であった。

生分解性については、フィルムを昼間の気温20～35℃の夏期に土壤表面に敷設し、1月後及び3月後の該フィルムの破損状況を調べ、続いて更に2月後に鋤込み作業の可否を調べた。また、鋤込んだ後1月経過して生分解性の発生状況を外観、手による感触で調べた。この結果、フィルムは、敷設3月後も破れは見られなかったが、鋤を当てるにフィルムは割れ易く、鋤込みは容易であった。また、鋤込んで1月経過後は観察、及び手の感触で生分解していることがわかった。

[実施例IX-9～IX-16]

(B) 層250μmとそれを挟む両(A)層125μmからなる3層シートを熱融着により成形した。

得られた各シートは、(A)層のみからなる500μmのシートに比較して、横方向の引張強度が改善され、また生分解性が早まった。

表IX-2

	線量 (kGy)	ゲル分率 (%)	強度 (MPa)	伸び (%)	ヘイズ値 (%)
調製例 1	100	70	2	550	15
調製例 2	150	82	3	470	10
比較調製例 1	0	0	0	0	90

## (本発明[X]の実施例)

原料としては下記の樹脂を使用した。

脂肪族ポリエステル：ビオノーレ#1903（昭和高分子（株）製、MFR 5.5 g／10分、MT 6.5 g）、ビオノーレ#1001（昭和高分子（株）製、MFR 2.0 g／10分、MT 1.5 g）

2官能ポリカプロラクトン：プラクセルH7（ダイセル化学工業（株）製、数平均分子量70,000、MFR 2.3 g／10分、MT 1.0 g）

3官能ポリカプロラクトン：ダイセル化学工業（株）製、数平均分子量100,000

## [実施例X-1]

ビオノーレ#1903とプラクセルH7を50:50の重量比率で混合して樹脂組成物（MFR 3.9 g／10分、MT 3.5 g）を得た。この組成物を使用して、Tダイ法により厚さ10、15、20、25 μmの各フィルムを製造したが、全て6時間に渡って、フィルム切れを起こすことなく製造することができた。

フィルムの引張降伏応力は厚み30 μmに換算して、310 kgf/cm<sup>2</sup>、引張破断応力400 kgf/cm<sup>2</sup>、引張破断伸び590%、引張弾性率3100 kgf/cm<sup>2</sup>、アイソット衝撃強度(23℃)41 kgf·cm/cm<sup>2</sup>であり、生分解性は71%であった。

## [比較例X-1]

ビオノーレ#1001（昭和高分子（株）製）とプラクセルH7を50:50の重量比率で混合して樹脂組成物（MFR 2.0 g／10分、MT 1.2 g）を得た。この組成物を使用して、Tダイ法により厚さ15 μm、25 μmの各フィ

ルムの製造を試みたが、製膜製が悪くフィルムを連続して製造することは困難であった。

[実施例X-2]

ビオノーレ#1001と3官能のポリオールを開始剤としたポリカプロラクトンであるプラクセルを50:50の重量比率で混合して樹脂組成物(MFR3.2 g/10分、MT 4.5 g)を得た。この組成物を使用して、Tダイ法により厚さ20 μmのフィルムを製造したが、12時間に渡って、フィルム切れを起こすことなく製造することができた。

[調製例X-1] 放射線照射架橋ポリカプロラクトンの製造

プラクセルH7のペレットをガラスアンプルに入れ、それを真空ラインに連結して空気を除去してから熔封し、コバルト60からのγ線により線量率10 kGy/hrで100 kGy照射した。得られた放射線照射架橋ポリカプロラクトンのゲル分率は70%であった。

更に、耐熱性を調べるために2~3 mm厚みにスライスしたPCLを200°Cの熱プレスによりフィルム状に圧縮成形し、高温引張試験機を使って、引張速度100 mm/min、120°Cの条件で測定し、引張強度2 MPa、破断点伸び550%であった。

生分解性は、未照射プラクセルH7では55%であったが、照射品では80%に向上了していた。

[実施例X-3]

上記放射線照射架橋ポリカプロラクトンと同程度のメルトテンションとなるようコバルト60からのγ線により放射線架橋したポリカプロラクトンとビオノーレ#1001を50:50の重量比率で混合した。この混合物のMFIは2.5 g/10分であり、MTは6.5 gであった。

樹脂混合物100重量部に、流動パラフィン0.5部及びステアリン酸アミド1部を2軸スクリュータイプのペント式押出機(40 mm径)に入れ、ダイス温度180°Cで押出して樹脂組成物のペレットを得た。

このペレットを使用して厚さ20 μmのフィルムの製造を行ったが、3時間に渡って、フィルム切れを起こすことなく製造することができた。

## (本発明[XI]の実施例)

## [1. ポリカプロラクトンの放射線処理の効果]

これについては、本発明の[IX]の参考例1～3を初めに参照せよ。

## [参考例XI-1'～XI-3'及び参考比較例XI-1']

ポリカプロラクトン（ダイセル化学工業（株）製、商品名プラクセルH7、数平均分子量 $1,28 \times 10^5$ ）のペレットに電子線を0（参考比較例XI-1'）、5（参考例XI-1'）、10（参考例XI-2'）又は20kGy（参考例XI-3'）の線量で照射した後、それぞれのペレットをTダイ押出機により150℃で押し出し、3倍に延伸して冷却ロールを通過させ、厚さ0.3mmのフィルムを調製した。

得られたフィルムの冷却ロールに対する剥離性及びフィルムの熱収縮率を測定した。結果を表XI-1に示す。

表 XI-1

	線量 (kGy)	ロール 離型性	熱 収 縮 率 (%)			
			40℃	50℃	60℃	80℃
参考例XI-1'	5	△	0	5	30	50
参考例XI-2'	10	○	0	10	70	80
参考例XI-3'	20	◎	5	30	80	90
参考比較例XI-1'	0	×	0	0	*1	*2

◎：非常に剥がれやすかった

○：剥がれやすかった

△：やや剥がれにくかった

×：剥がれにくかった

\*1：収縮せず、融けて自重で伸びた（長さ120%）

\*2：溶融し測定不可

また、得られたシートを横45mm、縦100mmに裁断して、熱収縮試験測定用試験片を作成した。この得られた熱収縮試験測定用サンプルシートの一端をクリップで挟み、表XI-1に示す温度の水に30秒間浸漬した後、試験片の縦方向の寸法を測定して、以下の式を用いて収縮率を計算した。

$$\text{収縮率 (\%)} : \{ (L_0 - L) / L_0 \} \times 100$$

$L_0$  : 热収縮試験測定用試験片の縦方向の長さ (100mm)

$L$  : 热収縮試験測定用試験片を各測定温度の热水に30秒間浸漬させた後の試験片の縦方向の長さ (mm)

[ii. 放射線処理ポリカプロラクトンまたは放射線処理ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステルとの組成物の調製]

これについては、本発明の[IX]の調製例1～4及び比較調製例1を参照せよ。

表XI-2は本発明の[IX]の表IX-1を参照せよ。

[iii. 放射線処理ポリカプロラクトンまたは放射線処理ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステルとの組成物の調製]

ポリカプロラクトン（ダイセル化学工業（株）製、商品名プラクセルH7、数平均分子量  $1.23 \times 10^5$ ）とビオノーレ1001（昭和高分子（株）製）を使用して $\gamma$ 線による照射線量とメルトインデックス、メルトテンション、ゲル分率の関係を測定した。

結果を表XI-3に示す。

表 XI-3

	P C L (H7) 単独			P C L (H7) / ビオノーレ1001 = 30 / 70 重量比		
	比較調製 例XI-1	調製例 XI-1	調製例 XI-2	比較調製 例XI-2	調製例 XI-3	調製例 XI-4
照射線量 (kGy)	未照射	1.5	3.0	未照射	1.5	3.0
M I (g/10min)	2.5	0.4	0.1	2.5	0.5	0.3
メルトテンション (g)	1	7	1.5	1	1.0	2.0
ゲル分率 (%)	0	0.21	0.25	-	-	-

[iv. 脂肪族ポリエステル樹脂（I）とポリカプロラクトン（II）からなる組成物の製造]

これについては、本発明の[IX]の製造例IX-1～IX-2を参照せよ。

製造例XI-1は製造例IX-1に、製造例XI-2は製造例IX-2に対応する。

[v. 単層フィルムの独立気泡緩衝シートの製造]

[実施例XI-1～XI-4]

ベースフィルムの原料として上記iii. 項の調製例XI-1～XI-4に記載した放射線処理ポリカプロラクトンまたは放射線処理ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステルとの組成物を使用し、Tダイ法により厚さ10.0 μmの単層のベースフィルムを製造した。

溶融した原料樹脂からのフィルムの製造は良好である。

これを、真空成形して直径1cm、高さ5mmの多数の凸部を有するエンボスフィルムに加工した後、上記ベースフィルムと熱融着して独立気泡緩衝シートを得た。

エンボスフィルムとベースフィルムの接着は良好であり、得られた独立気泡緩衝シートは生分解性が良好である。

[vi. 多層フィルムの製造]

多層フィルムの原料として上記で調製又は製造した物を使用した。

(B) 層用原料：調製例XI-1～XI-4で得られた放射線処理されたポリカプロラクトンを含む組成物

(A) 層用原料：製造例XI-1～XI-2で得られた脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンからなる生分解性ポリエステル樹脂組成物

[参考実施例XI-1～XI-8]

これについては、本発明の[IX]の実施例IX-1～IX-16を初めに参照せよ。

[vi. 多層フィルムの独立気泡緩衝シートの製造]

[実施例XI-5～XI-21]

ベースフィルムとして上記v. 項の多層フィルムの参考実施例XI-1～XI-16に記載した多層フィルムを使用し、これを真空成形して直径1cm、高さ5mmの多数の凸部を有するエンボスフィルムに加工した後、上記ベースフィルムと熱融

着して独立気泡緩衝シートを得る。

エンボスフィルムとベースフィルムの接着は良好であり、得られた独立気泡緩衝シートは生分解性が良好である。

#### (本発明の[XII]の実施例)

本発明[XII]においても、前記本発明[IX]の参考例1～参考例3の知見をベースに検討を行った。

参考例3で20kGy照射カプロラクトンから得られたシートを10cm<sup>2</sup>にカットしたサンプルを70℃の温水に浸漬し収縮率を測定した。

この結果、未照射カプロラクトンから得られたシートでは溶融してしまったが、20kGy照射シートは溶融することなく、MD方向に60%、TD方向に30%収縮した。

#### (実施例XII-1)

##### (コーティング肥料の製造)

本発明の一例の装置(図XIII-1参照)としては、噴流塔1は、塔径200mm、高さ180mm、空気噴出径は42mmであり、肥料投入口2、排ガス噴出口3を有する。噴流用空気はプロア-10から送られ、オリフィス流量計9、熱交換器8を経て噴流塔1に至る。流量は流量計9、温度は熱交換器8で管理され、排ガスは排ガス噴出口3から塔外に導かれる。

被覆処理に供する粒状品は、肥料投入口2から所定の熱風を通しながら投入し、噴流を形成させる。被膜処理は被覆粒子温度が所定の温度になってから、ポリカプロラクトン(PCL)100重量部にタルク100重量部を加えて分散させた被覆液を、液体ノズル4を通して噴霧状で噴流に向かって吹き付ける。被覆液調製は、液タンク11に所定量の被膜材と溶剤を入れ、溶剤の沸点近くで攪拌しながら行う。被覆液の供給は、ポンプ5によってノズル4送られるが、この系は温度を保持するための充分な保温をしておく。所定の被覆液を供給したならば、ポンプ5を止めた後、ブロワー10を止める。被覆された肥料は、抜出口7から取り出される。6はバルブである。T<sub>1</sub>、T<sub>2</sub>、T<sub>3</sub>は温度計、SLはスチームである。

液体ノズル：開口0.8mmフルコン型

熱風量：4 m<sup>3</sup>/min

熱風温度：100°C

肥料の種類：5～7 meshの磷硝安加里

肥料投入量：5 kg

被覆液濃度：固体分5重量%

被覆液供給量：0.5 kg/min

被覆時間：10分

被覆率（対肥料）：5.5重量%（ただし、界面活性剤分を含む）

溶剤：テトラヒドロフラン（THF）

低置換度酢酸セルロース；ダイセル化学工業（株）製 [酢化度51.0、6%]

アセトン溶液の粘度98cps】

PCL：ダイセル化学工業（株）製ポリカプロラクトン【PCL-H7】

（コーティング肥料の放射線照射および生分解テスト）

前記の製造方法によって、被覆磷硝安加里の製造を行った。その後、コーティング肥料に、電子線を10、20、40、100 kGy 照射した。被覆された本例のサンプル50粒を一粒ずつ二面をカットし、水中に静置して内部の肥料分を除去した後、乾燥し微粉碎をして、JIS K 6950（活性汚泥による好気的生分解度試験方法）により分解率を求めた。使用した活性汚泥は姫路市下水処理場返送汚泥を利用した。

その結果、28日後の生分解率は、90～70%の範囲にあった。コーティング肥料は、袋詰めして、夏場に堆積、保存してもブロッキングを起こさなかつた。

これに対して、放射線を非照射の物では、ブロッキングを起こした。

（実施例XII-2）

ポリカプロラクトン：低置換度酢酸セルロースの60：40重量%の組成物100重量部にタルク100重量部を加えて分散させた被覆液を使用した他は実施例XII-1と同様にしてコーティング肥料を製造した後、放射線を20 kGy 照射した。

その結果、28日後の生分解率は、80%であった。コーティング肥料は、袋

詰めして、夏場に堆積、保存しておいてもブロッキングを起こさなかった。

本発明の粒状品は、例えば肥料では肥効持続期間の調節ができ、肥料分溶出後、被膜は、土壤微生物により崩壊、分解し、土壤中に残留せず、作物の栽培期間後の残留成分量は被膜が崩壊、分解することによりなくなり、肥培管理が容易になる等の効果を有するとともに、貯蔵時に粒子間のブロッキングを生じない。

#### (本発明[XIII]の実施例)

##### (1) 装置並びに製造方法

図XIII-1は、本発明の粒状農業園芸用組成物を製造するのに好適な一例の装置を示す。詳細は本発明[XII]の実施例を参照せよ。

被膜処理は被覆粒子温度が所定の温度になってから、本発明の粒状農業園芸用組成物含有被覆液を、液体ノズル4を通して噴霧状で噴流に向かって吹き付ける。

被膜処理の中で、本発明[XII]の実施例の条件と異なる点は下記の通りである。

被膜厚み：いずれも3μm

溶剤：テトラヒドロフラン(表中ではTHFと略す)、トリクロロエチレン(表中ではトリクレンと略す)

粒状農業園芸用組成物の原料としては下記のものを使用した。

ポリカプロラクトン：PCL-H7(ダイセル化学工業(株)製、数平均分子量70,000)

石油樹脂1：エスコレッツ5320HC(エリクソン化学(株)製、シクロペンタジエン系)

ロジン1：KE100(荒川化学(株)製ロジンエステル)

EVA：東ソー(株)製[ウルトラセン(エチレン酢酸ビニル、酢酸ビニル含量32%)]

##### (2) 被膜の組成および生分解テスト

前記の製造方法によって、表XIII-1に示す各種被膜組成の被覆磷硝安加里の製造を行った。その後、被覆された本例のサンプル50粒を一粒ずつ二面をカットし、水中に静置して内部の肥料分を除去した後、乾燥し微粉碎をして、JIS K6950(活性汚泥による好気的生分解度試験方法)により分解率を求めた。使用

した活性汚泥は姫路市下水処理場返送汚泥を利用した。

また、別途被膜を施した粒状肥料を、水田に放置して、視覚により被膜が残存しているかどうかを調べた。

### (3) 被膜の透湿度

透湿度はモーコン法により、被膜厚み  $3 \mu\text{m}$ 、 $40^\circ\text{C}$ 、相対湿度 (R H) 90 %で行った。

実施例XIII-1～XIII-4および比較例XIII-1～XIII-3の結果を表XIII-1に示す。

表XIII-1

	被覆材組成 (重量%)			比重	28日後の被膜残存	透湿度 (g/m <sup>2</sup> ・日 ・latm)
	成分(A) (重量%)	成分(B) (重量%)	成分(C) (重量%)			
実施例 XIII-1	PCL-H7 (50)	石油樹脂I (50)	---		残存せず	40
実施例 XIII-2	PCL-H7 (50)	ロジンI (50)	---		残存せず	430
実施例 XIII-3	PCL-H7 (45)	石油樹脂I (45)	タルク (10)		残存せず	70
比較例 XIII-1	PCL-H7 (100)	石油樹脂I (-)	---		残存せず	1,880
比較例 XIII-2	PCL-H7 (80)	石油樹脂I (20)	---		残存せず	1,300
比較例 XIII-3	EVA (100)	---	---		残存	300

(本発明[XIV]の実施例)

(製造例XIV-1)

コハク酸ジメチル0.8mol、1,4-ブタンジオール1.03molを、触媒としてチタンイソプロポキシド0.05molを使用し、初めに常圧、160°Cで反応させて、発生したメ

タノールを系外へ流出させる。メタノールの流出がなくなったところで反応温度を180°Cにしてさらにメタノールを流出させる。メタノールの流出がなくなったところで、反応温度を200°Cにしてさらにメタノールを流出させる。メタノールの流出がなくなったところでジエチルカーボネートを0.2mol加え、エタノールを流出させる。流出がなくなったところで反応温度を215°Cとして反応圧力を0.5torrにし、さらに流出物を反応系外へ流れさせる。減圧を開始して6時間後にポリエステルカーボネート樹脂（脂肪族ポリエステル樹脂）（I）が得られる。

#### （実施例XIV-1）

上記ポリエステルカーボネート樹脂（I）70重量部とポリカプロラクトン（PH7、ダイセル化学工業（株）製、数平均分子量70,000）（II）30重量部に、（I）と（II）の合計100重量部に対して、0.6重量部のステアリン酸アミド、30重量部のタルク加えたものを二軸混練押出機で混練、押出、ペレット化し、生分解性ポリエステル樹脂組成物（C）を得た。

さらに、上記生分解性ポリエステル樹脂組成物（C）90重量部にゴム変性ポリスチレン系グラフト樹脂（D）（ダイセル化学工業（株）製）10重量部を二軸混練押出機で混練、押出、ペレット化して、耐衝撃性の生崩壊性樹脂組成物（E）を得た。

#### （成形物の物性）

上記で得た生分解性ポリエステル樹脂組成物（C）及び耐衝撃性の生崩壊性樹脂組成物（E）をTダイによる押出成形により、640mm幅、0.35mm厚のシートに成形し、その引張強度及びデュポン衝撃強度を調べた。それらの結果を表XIV-1に示す。

#### （生分解性試験）

上記で得られた生分解性ポリエステル樹脂組成物（C）及び生崩壊性樹脂組成物（E）の生分解性試験を行った。試験方法についてはJIS K6950に準じた活性汚泥を用いた促進試験で行った。結果を図XIV-1に示す。

グラフからも判るようにゴム変性スチレン系樹脂をブレンドしても、いくらか残存物は残るもの、生分解性樹脂成分は分解性を阻害されることなく、良好な生分解性を示している。

#### （比較例XIV-1）

生分解性ポリエステル樹脂組成物（C）のみを使用して実施例XIV-1と同様の成形

方法で同形状のシート(640mm幅, 0.35mm厚)を成形した。そして、実施例XIV-1と同様にこのシートの物性及び生分解性を測定した。結果を表XIV-1及び図XIV-1に示す。

(比較例XIV-2)

ゴム変性ポリスチレン系グラフト樹脂(D)のペレットのみを用いて、実施例XIV-1と同様の成形方法で同形状のシート(640mm幅, 0.35mm厚)を成形した。そして、実施例XIV-1と同様にこのシートの物性及び生分解性を測定した。結果を表XIV-1及び図XIV-1に示す。

表XIV-1

	比較例 XIV-1	実施例 XIV-1	実施例 XIV-2	比較例 XIV-2
	(C) 100	(C) / (D) 90/10	(C) / (D) 70/30	(D) 100
ショック衝撃強度 (kgf·cm/cm <sup>2</sup> )	30.3	43.4	44.8	12.0
降伏強度 MD (kgf/cm <sup>2</sup> ) TD (kgf/cm <sup>2</sup> )	250 270	230 250	250 260	300 290
破断伸度 MD (%) TD (%)	31 215	3.5 130	4.5 80	16 25
引張弾性率 MD (kgf/cm <sup>2</sup> ) TD (kgf/cm <sup>2</sup> )	17400 19500	17300 18100	20200 19600	27500 26100

## 請求の範囲

1. 脂肪族ポリエステル樹脂100重量部、ポリカプロラクトン1~200重量部、及び必要により加えられる無機添加剤からなる生分解性ポリエステル樹脂組成物であり、無機添加剤を含む場合には脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの合計対無機添加剤の比率が95~50重量%対5~50重量%である生分解性ポリエステル樹脂組成物。
2. 脂肪族ポリエステル樹脂のジカルボン酸成分がコハク酸及び／又はアジピン酸を含み、ジオール成分がエチレングリコール及び／又は1,4-ブタンジオールを含む請求の範囲第1項に記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。
3. 脂肪族ポリエステル樹脂が、脂肪族ポリエステル樹脂をジイソシアネート化合物で高分子量化したものである請求の範囲第2項に記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。
4. 無機添加剤がタルクである請求の範囲第1項に記載の生分解性ポリエステル樹脂組成物。
5. 請求の範囲第1~4項のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を成形してなる生分解性フィルム。
6. 請求の範囲第5項に記載の生分解性フィルムからなる生分解性使い捨て手袋。
7. 生分解性フィルムを二重に重ね、重ねた生分解性フィルムを手袋の形状に接着した後、不要部分を切断して得られる請求の範囲第6項に記載の生分解性使い捨て手袋。
8. 接着がヒートシールにより行われる請求の範囲第7項に記載の生分解性使い捨て手袋。
9. 園芸用、食品加工・取り扱い用、医療機器取り扱い用、クリーンルーム内作業用に使用される請求の範囲第6項に記載の生分解性使い捨て手袋。
10. 請求の範囲第1~4項のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を成形してなる生分解性杭。
11. 内部に肥料及び／又は薬品を含む請求の範囲第10項に記載の生分解

性杭。

1.2. 農業用、土木用又は建築用に使用される請求の範囲第10～11項のいずれかに記載の生分解性杭。

1.3. 請求の範囲第1～4項のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を成形してなる植物保護資材。

1.4. ネット又はシートに成形された請求の範囲第13項に記載の植物保護資材。

1.5. 請求の範囲第1～4項のいずれかに記載のポリエステル樹脂組成物を成形してなる生分解性テープ。

1.6. 片側又は両側の表面に凹凸を有し、包装・梱包用に使用される請求の範囲第15項に記載の生分解性テープ。

1.7. 片側又は両側の表面に粘着層、離型剤層、ヒートシール層の少なくとも1つを有する請求の範囲第15項に記載の生分解性テープ。

1.8. ポリ乳酸系樹脂(A) 85～5重量%、脂肪族ポリエステル樹脂(B) 5～50重量%、ポリカプロラクトン系樹脂(C) 10～45重量% ((A)+(B)+(C)の合計は100重量%である。)、及び、(A)+(B)+(C)の合計100重量部に対して充填剤(D) 5～300重量部からなる生分解性樹脂組成物層を基材とすることを特徴とする生分解性カード。

1.9. ポリ乳酸系樹脂(A)の分子量が30,000～200,000であることを特徴とする請求の範囲第18項に記載の生分解性カード。

2.0. 脂肪族ポリエステル樹脂(B)の分子量が40,000～200,000であることを特徴とする請求の範囲第18項に記載の生分解性カード。

2.1. ポリカプロラクトン系樹脂(C)の分子量が40,000～200,000であることを特徴とする請求の範囲第18項に記載の生分解性カード。

2.2. ポリ乳酸系樹脂(A)がポリ乳酸ホモポリマーであることを特徴とする請求の範囲第18または19項に記載の生分解性カード。

2.3. 充填剤(D)が、酸化チタン、炭酸カルシウム、マイカ、珪酸カルシウム、ホワイトカーボン、石綿、陶土(焼成)、ガラス繊維、又はこれらの混合物であることを特徴とする請求の範囲第18項に記載の生分解性カード。

24. 基材をなす生分解性樹脂組成物層の上に磁気記録層および／または感熱記録層が形成されてなることを特徴とする請求の範囲第18～23項のいずれかに記載の生分解性カード。

25. 脂肪族ポリエステル樹脂単独、又は該脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンとからなる生分解性樹脂層（1）と、紙、パルプシート及びセルロース系フィルムからなる群から選ばれた1以上のシート状物（2）とからなる生分解性積層体。

26. 脂肪族ポリエステル樹脂のジカルボン酸成分がコハク酸及び／又はアジピン酸からなり、ジオール成分がエチレングリコール及び／又は1,4-ブタジオールからなる請求の範囲第25項に記載の生分解性積層体。

27. 脂肪族ポリエステル樹脂が脂肪族ポリエステル樹脂を脂肪族ジイソシアネート化合物で高分子量化したものである請求の範囲第26項に記載の生分解性積層体。

28. 脂肪族ポリエステル樹脂100～20重量%とポリカプロラクトン0～80重量%（脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの合計は100重量%である。）からなる請求の範囲第25項に記載の生分解性積層体。

29. 生分解性樹脂が、さらに樹脂添加剤を含むことを特徴とする請求の範囲第25項に記載の生分解性積層体。

30. 生分解性樹脂層（1）に該生分解性樹脂層（1）と異なる種類の生分解性樹脂層（2）が積層されてなり、層の合計が2以上である生分解性積層フィルム。

31. 生分解性樹脂層（1）又は生分解性樹脂層（2）が、脂肪族ポリエステル樹脂、ポリカプロラクトン、セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、ポリアミド及びポリアミドエステルからなる群から選ばれた1以上の樹脂からなることを特徴とする請求の範囲第30項に記載の生分解性積層フィルム。

32. 生分解性樹脂層（1）が、ポリカプロラクトンからなり、生分解性樹脂層（2）が、ポリ乳酸系ポリエステル、ポリグリコール酸系ポリエステル、コハク酸・1,4-ブタンジオールポリエステル、コハク酸・エチレングリコール

ポリエステル、コハク酸／アジピン酸・1、4-ブタンジオールコポリエステル、及びこれらのイソシアネート変性ポリエステルからなる群から選ばれた1以上の樹脂からなることを特徴とする請求の範囲第30～31項のいずれかに記載の生分解性積層フィルム。

33. 各生分解性樹脂層が共押出しされてなる請求の範囲第30～32項のいずれかに記載の生分解性積層フィルム。

34. 生分解性積層フィルムの引裂強度が、同じ厚みで比較して、生分解性樹脂層(1)、生分解性樹脂層(2)、及び生分解性樹脂層(3)の各単層フィルムのいずれよりも高いことを特徴とする請求の範囲第30～33項のいずれかに記載の生分解性積層フィルム。

35. 請求の範囲第30～34項のいずれかに記載の生分解性積層フィルムからなる農業用生分解性フィルム。

36. 脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトンを1～200重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物からなる層(A)、及びポリカプロラクトン単独又はポリカプロラクトンとポリカプロラクトン以外の生分解性樹脂との組成物からなる層(B)からなり、該層(B)を構成するポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものであることを特徴とする生分解性多層フィルム・シート。

37. 層(B)が二つの層(A)に挟まれた構造を有する請求の範囲第36項に記載の生分解性多層フィルム・シート。

38. 放射線処理されたポリカプロラクトンに分岐構造が導入されているか、又はそのゲル分率が0.01～90%である請求の範囲第36項に記載の生分解性多層フィルム・シート。

39. 脂肪族ポリエステル樹脂のジカルボン酸成分がコハク酸及び／又はアジピン酸からなり、ジオール成分がエチレングリコール及び／又は1、4-ブタンジオールからなる請求の範囲第36項に記載の生分解性多層フィルム・シート。

40. 脂肪族ポリエステル樹脂がポリエステル樹脂を脂肪族ジイソシアネート化合物で高分子量化したものである請求の範囲第36項に記載の生分解性多層フィルム・シート。

4 1. ポリカプロラクトン以外の生分解性樹脂が、脂肪族ポリエステル、生分解性セルロースエステル、ポリペプチド、ポリビニルアルコール、澱粉、セルロース、カラギーナン、キチン・キトサン質、又はこれらの混合物からなる請求の範囲第36項に記載の生分解性多層フィルム・シート。

4 2. ポリカプロラクトン単独又はポリカプロラクトン以外の生分解性樹脂との組成物がさらに脂肪酸アミド及び／又は微粉末シリカを含む請求の範囲第36項に記載の生分解性多層フィルム・シート。

4 3. 脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの組成物からなるフィルムであり、該フィルムの厚みが5～25μmであつて、下記(1)～(3)のいずれかの組成物からなる生分解性フィルム。

(1) 該脂肪族ポリエステル樹脂がメルトテンション2g以上であり且つメルトフローレート1～9g／10分であり、該ポリカプロラクトンが直鎖型ポリカプロラクトンである、

(2) 該ポリカプロラクトンがメルトテンション2g以上であり且つメルトフローレート1～9g／10分であり、該脂肪族ポリエステル樹脂が直鎖型脂肪族ポリエステル樹脂である、又は

(3) 該組成物のメルトテンションが2g以上であり、かつメルトフローレートが1～9g／10分である。

4 4. (1) 該脂肪族ポリエステル樹脂が、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジオール、及び3官能以上の脂肪族ポリカルボン酸及び／又は脂肪族ポリオールの構造単位を含むポリエステル樹脂、或いは、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジオールからなり、ジイソシアネート及び／又は3官能以上のポリイソシアネートにより変性されたポリエステル樹脂である、

(2) 該ポリカプロラクトンが架橋ポリカプロラクトンであるか、もしくは3官能以上のポリオールを開始剤にして重合して得られたものである、又は

(3) 該組成物が上記(1)および(2)の混合物である、

ことを特徴とする請求の範囲第43項に記載の生分解性フィルム。

4 5. 脂肪族ポリエステル樹脂がジカルボン酸成分としてコハク酸及び／又はアジピン酸を使用し、ジオール成分としてエチレングリコール及び／又は1,

4-ブタンジオールの構造単位を含むポリエステル樹脂であることを特徴とする請求の範囲第43～44項のいずれかに記載の生分解性フィルム。

46. ポリカプロラクトン対脂肪族ポリエステル樹脂が70対30重量%～5対95重量%（両者の合計は100重量%である。）ことを特徴とする請求の範囲第43～45項のいずれかに記載の生分解性フィルム。

47. 一軸又は二軸延伸されたことを特徴とする本発明の第43～46項のいずれかに記載の生分解性フィルム。

48. フィルム全面に凸部（3）が多数形成されたエンボスフィルム（2）と平面状のベースフィルム（1）及び／又はエンボスフィルム（2）とを貼り合わせてなる独立気泡緩衝シートであって、

エンボスフィルム（2）及びベースフィルム（1）が、ポリカプロラクトン単独又は脂肪族ポリエステル樹脂との組成物からなり、該ポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものであることを特徴とする独立気泡緩衝シート。

49. フィルム全面に凸部（3）が多数形成されたエンボスフィルム（2）と平面状のベースフィルム（1）及び／又はエンボスフィルム（2）とを貼り合わせてなる独立気泡緩衝シートであって、

エンボスフィルム（2）及び／又はベースフィルム（1）が、脂肪族ポリエステル樹脂100重量部に対してポリカプロラクトンを1～200重量部を配合してなる生分解性ポリエステル樹脂組成物からなる層（A）；及びポリカプロラクトン単独又は脂肪族ポリエステル樹脂との組成物からなり、該ポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものである層（B）からなる生分解性多層フィルムであることを特徴とする独立気泡緩衝シート。

50. 放射線処理されたポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂との組成物が、ポリカプロラクトン対脂肪族ポリエステル樹脂が70～5重量%対30～95重量%（両者の合計は100重量%である。）であることを特徴とする請求の範囲第48～49項のいずれかに記載の独立気泡緩衝シート。

51. 脂肪族ポリエステル樹脂がコハク酸および1,4-ブタンジオールを

含むことを特徴とする請求の範囲第48～49項のいずれかに記載の独立気泡緩衝シート。

52. 放射線処理されたポリカプロラクトンのゲル分率が0.01～10%であることを特徴とする請求の範囲第48～49項のいずれかに記載の独立気泡緩衝シート。

53. ポリカプロラクトン単独、又はポリカプロラクトンと天然樹脂、酢酸セルロース樹脂、生分解性セルロースエステル、生分解性脂肪族ポリエステル、オレフィン重合物、オレフィンを含む共重合物、塩化ビニリデン重合物、塩化ビニリデンを含む共重合物、ジエン系重合物、ワックス類、石油樹脂、油脂およびその変性物からなる群から選ばれた1種以上の他の皮膜剤との混合物を粒状品の表面に被覆してなり、該ポリカプロラクトンが単独で又は他の少なくとも1の構成成分と共に放射線処理がされたものであることを特徴とする分解性被膜を有する粒状品。

54. 分解性被膜を有する粒状品がコーティング肥料、コーティング農薬又はノーカーボン紙用マイクロカプセルである請求の範囲第53項に記載の分解性被膜を有する粒状品。

55. 放射線処理されたポリカプロラクトンに分岐構造が導入されているか、又はそのゲル分率が0.01～90%である請求の範囲第53項に記載の分解性被膜を有する粒状品。

56. 生分解性セルロースエステルが、平均置換度1.0～2.15、平均重合度50～250、残存する硫酸量に対するアルカリ金属またはアルカリ土類金属の当量比が0.1～1.1である酢酸セルロースエステルを含む生分解性セルロースエステルであることを特徴とする請求の範囲第53項に記載の分解性被膜を有する粒状品。

57. 脂肪族ポリエステルが、炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ジオールと、炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ジカルボン酸からのポリエステル、又は炭素数1～10の直鎖又は分岐脂肪族ヒドロキシカルボン酸からのポリエ斯特であることを特徴とする請求の範囲第53項に記載の分解性被膜を有する粒状品。

5 8. ポリカプロラクトンと他の皮膜剤との重量比率が 50 ~ 100 重量% : 50 ~ 0 重量% (両者の合計は 100 重量% である。) である請求の範囲第 5 3 項に記載の分解性被膜を有する粒状品。

5 9. ポリカプロラクトン、並びに、石油樹脂及び／又はロジン類からなる成分との混合物を粒状肥料の表面に被覆してなる粒状農業園芸用組成物。

6 0. ポリカプロラクトンの混合重量割合が 20 ~ 70 % であることを特徴とする請求の範囲第 5 9 項に記載の粒状農業園芸用組成物。

6 1. ポリカプロラクトンの数平均分子量が 500 ~ 20 万であることを特徴とする請求の範囲第 5 9 ~ 6 0 項のいずれかに記載の粒状農業園芸用組成物。

6 2. 被覆後の被膜の透湿度が  $1,000 \text{ g/m}^2 \cdot \text{日} \cdot 1 \text{ 気圧}$  以下であることを特徴とする請求の範囲第 5 9 ~ 6 1 項のいずれかに記載の粒状農業園芸用組成物。

6 3. ポリカプロラクトン 5 ~ 70 重量部及び脂肪族ポリエステル樹脂 95 ~ 30 重量部からなる生分解性樹脂組成物 100 重量部、並びに、熱可塑性樹脂 5 ~ 20 重量部からなる生崩壊性樹脂組成物。

6 4. 热可塑性樹脂がゴム変性スチレン系樹脂である請求の範囲第 6 3 項に記載の生崩壊性樹脂組成物。

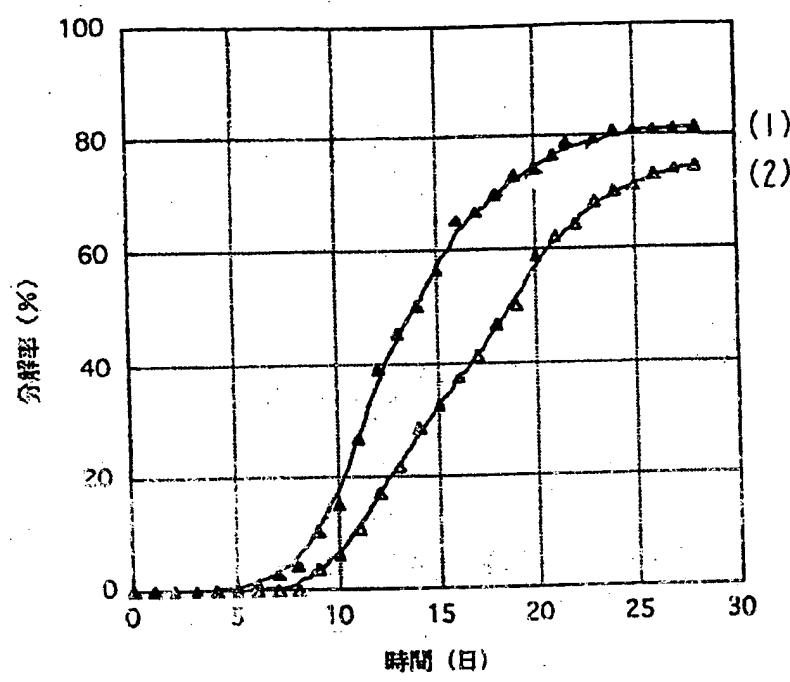
6 5. ゴム変性スチレン系樹脂がゴム含量 1 ~ 20 重量% のゴム変性スチレン系グラフト共重合体である請求の範囲第 6 4 項に記載の生崩壊性樹脂組成物。

6 6. 生分解性樹脂組成物がポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂の合計 100 重量部に対して、さらに、脂肪酸アミド 0.2 ~ 5 重量部、液状滑剤 0.1 ~ 3 重量部、微粉末シリカ 0.1 ~ 3 重量部、タルク 10 ~ 40 重量部のいずれか 1 以上を含む請求の範囲第 6 3 項に記載の生崩壊性樹脂組成物。

6 7. 热可塑性樹脂がデュポン衝撃強度  $10 \text{ kgf} \cdot \text{cm/cm}^2$  以上 (シート厚 0.35 mm) を有する請求の範囲第 6 3 項に記載の生崩壊性樹脂組成物。

1 / 5

図 I-1



活性汚泥による生分解性評価

2 / 5

図 VI-1

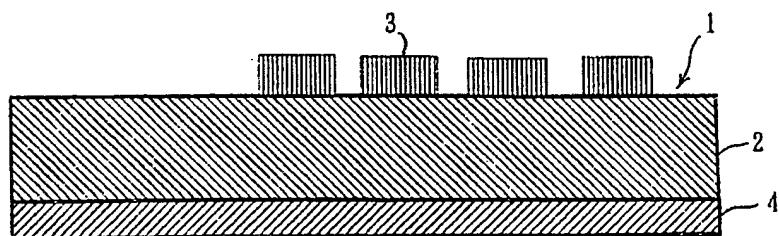


図 VI-2

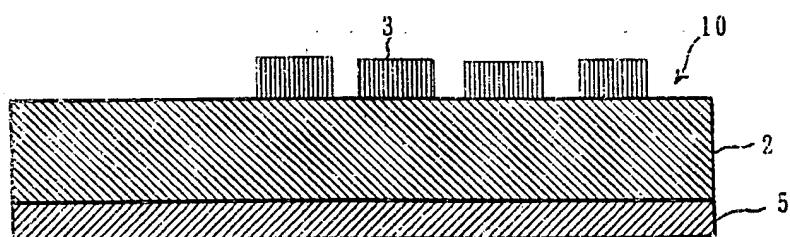
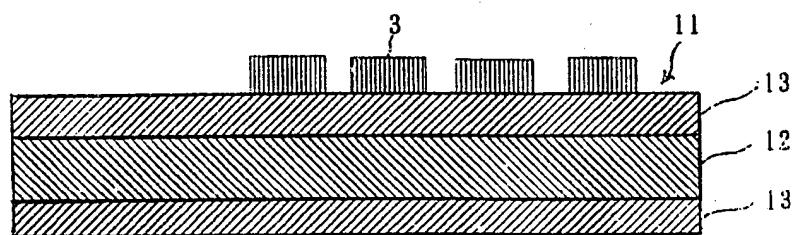


図 VI-3



3 / 5

図 XI-1

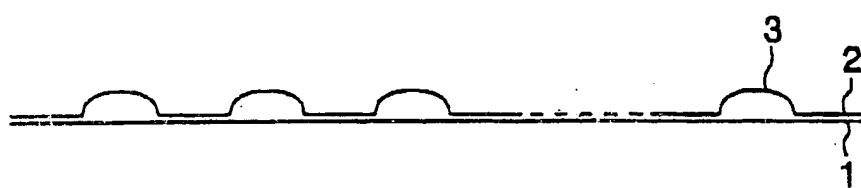


図 XI-2

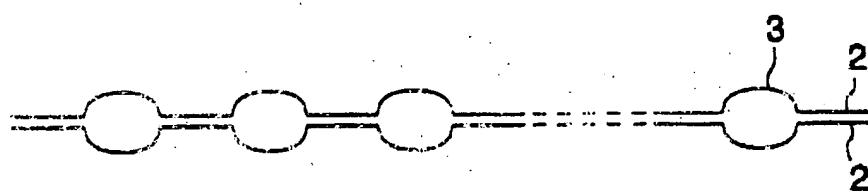
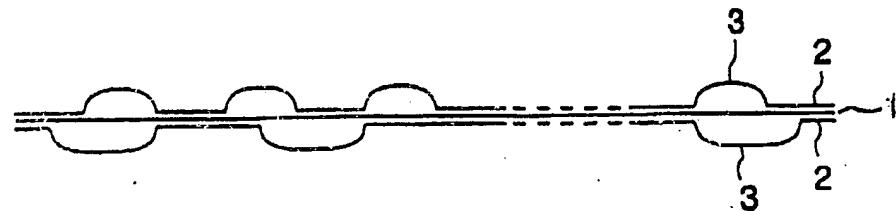
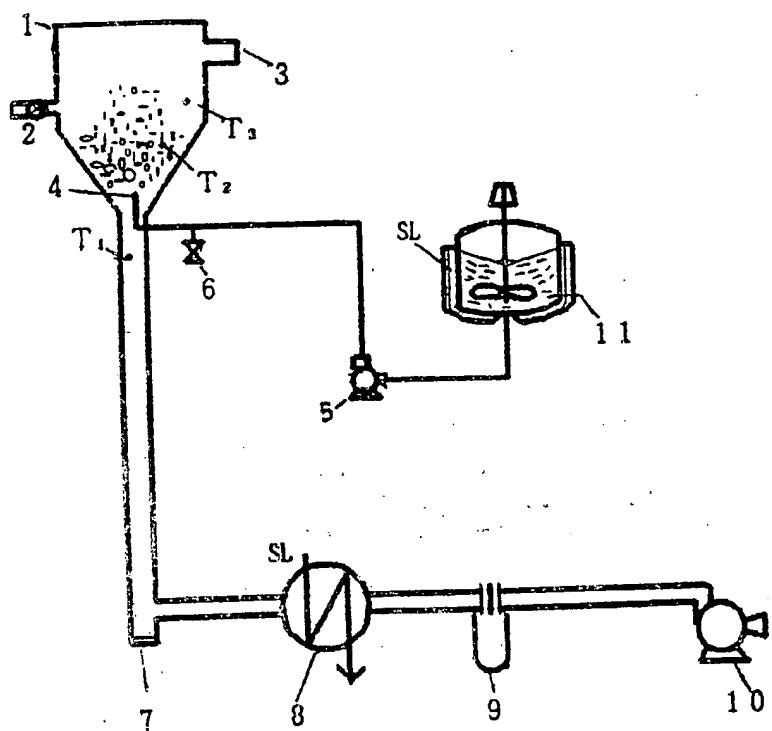


図 XI-3



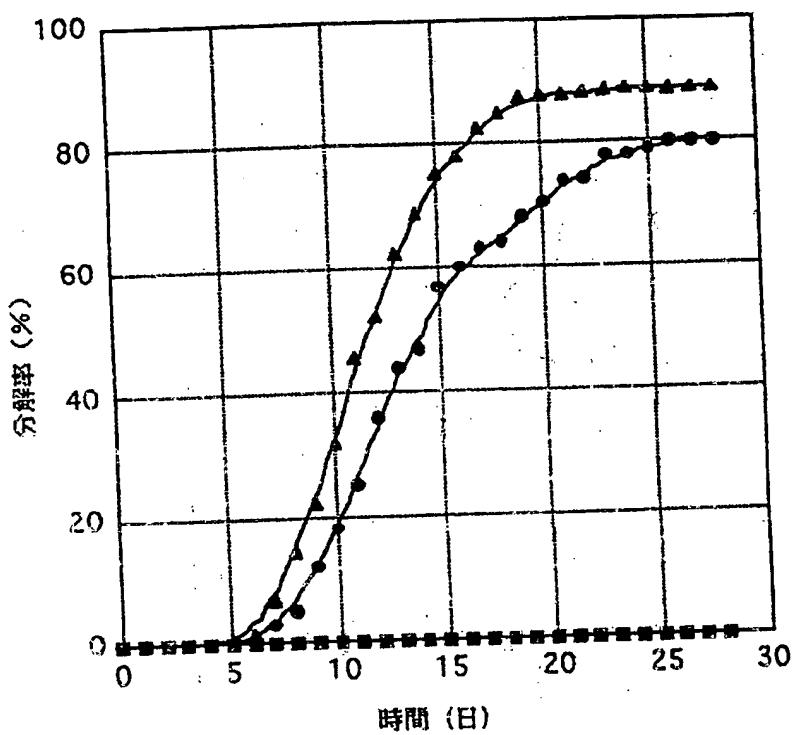
4 / 5

図 XIII-1



5 / 5

図 XIV-1



活性汚泥による各サンプルの生分解性

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02847

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 Int.Cl<sup>6</sup> C08L67/00, C08K3/34, C08J5/18, A41D19/00, C05G3/00, A01G13/00,  
 G11B5/80, B32B27/36, B32B3/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>6</sup> C08L67/00, C08K3/34, C08J5/18, A41D19/00, C05G3/00, A01G13/00,  
 G11B5/80, B32B27/36, B32B3/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999  
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-31228, A (Tokuyama Corp.), 4 February, 1997 (04. 02. 97), Claims ; page 2, Par. Nos. [0008] to [0011] ; page 4, Par. No. [0030] (Family: none)	1, 2, 4-9 3
X	JP, 6-36442, U (Koizumi Seima K.K.), 20 December, 1994 (20. 12. 94), Claims (Family: none)	1, 2, 10, 12 3, 4, 11, 13, 14
X	JP, 8-242716, A (Suzuki Motor Corp.), 24 September, 1996 (24. 09. 96), Claims ; page 2, Par. No. [0010] ; page 4, Par. No. [0029] (Family: none)	1, 2, 10-14 3, 4
Y	JP, 5-279445, A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 26 October, 1993 (26. 10. 93), Claims (Family: none)	3, 27, 40, 44
Y	JP, 9-278577, A (Shinichi Kinugawa), 28 October, 1997 (28. 10. 97), Claims (Family: none)	1.1

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

"A"	Special categories of cited documents: document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E"	earlier document but published on or after the international filing date	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&"	document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		

Date of the actual completion of the international search  
8 July, 1999 (08. 07. 99)Date of mailing of the international search report  
21 July, 1999 (21. 07. 99)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP99/02847

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 9-266729, A (Tsutsunaka Plastic Industry Co., Ltd.), 14 October, 1997 (14. 10. 97), Claims ; page 2, Par. No. [0010] ; page 5, Par. No. [0046] (Family: none)	1-5, 13-17
X	JP, 9-267585, A (Gunze Ltd.), 14 October, 1997 (14. 10. 97), Claims ; page 4, Par. Nos. [0015], [0016] ; page 5, Par. No. [0027] & WO, 97/35922, A1 & EP, 890614, A1	18-24
X	JP, 7-123876, A (Daicel Chemical Industries,Ltd.), 16 May, 1995 (16. 05. 95), Claims ; page 2, Par. No. [0010] (Family: none)	25, 26, 28-30, 34, 27
X	JP, 10-100353, A (Mitsubishi Plastics Industries Ltd.), 21 April, 1998 (21. 04. 98), Claims ; page 2, Par. Nos. [0012], [0014] ; page 3, Par. Nos. [0019] to [0022], [0025] (Family: none)	25, 27-31, 34, 3, 27, 40, 44
X	JP, 9-98671, A (Dainippon Printing Co., Ltd.), 15 April, 1997 (15. 04. 97), Claims ; page 3, Par. Nos. [0015], [0016] (Family: none)	25, 26, 28-30, 34, 27
V	JP, 9-297910, A (Daicel Chemical Industries,Ltd.), 18 November, 1997 (18. 11. 97), Claims ; page 4, Par. Nos. [0015], [0016] ; page 5, Par. Nos. [0020], [0021], [0029] & EP, 750015, A2 & US, 5786408, A	3, 27, 40, 44
X	JP, 9-194702, A (Daicel Chemical Industries,Ltd.), 29 July, 1997 (29. 07. 97), Claims ; pages 2, 3, Par. Nos. [0010] to [0014], [0018] & EP, 750015, A2 & US, 5786408, A	30, 31, 34-47, 32, 33, 35-42, 44
X	JP, 9-267585, A (Gunze Ltd.), 14 October, 1997 (14. 10. 97), Claims ; pages 4, 5, Par. No. [0022] ; page 5, Par. No. [0027] & WO, 97/35922, A1 & EP, 890614, A1	30, 31, 33, 34, 32, 33, 35-42
Y	JP, 59-108059, A (Daicel Chemical Industries,Ltd.), 22 June, 1984 (22. 06. 84), Claims ; page 2, lower right column, line 15 to page 3, upper left column, line 15 (Family: none)	36-42, 44, 48-58
Y	JP, 7-137219, A (Kawakami Sangyo K.K.), 30 May, 1995 (30. 05. 95), Claims ; page 3, Par. No. [0011] (Family: none)	48-52
Y	JP, 6-49235, A (Showa Highpolymer Co., Ltd.), 22 February, 1994 (22. 02. 94), Claims ; page 3, Par. Nos. [0018], [0019] ; page 4, Par. No. [0028] (Family: none)	51

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/02847

## C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	JP, 11-28776, A (Shin-Etsu Polymer Co., Ltd.), 2 February, 1999 (02. 02. 99),	25, 26, 28-31, 34
PY	Claims ; page 3, Par. Nos. [0009] to [0011] (Family: none)	27, 33, 48-52
X	JP, 7-206565, A (Chisso Corp.), 8 August, 1995 (08. 08. 95),	59-67
Y	Claims ; page 4, Par. Nos. [0011] to [0013] (Family: none).	53-58
Y	JP, 7-33576, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 3 February, 1995 (03. 02. 95), Claims & WO, 95/03260, A1 & CA, 2135788, A & AU, 9471954, A & EP, 661250, A1 & NZ, 268670, A & US, 5645624, A	53-59
X	JP, 3-146492, A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 21 June, 1991 (21. 06. 91),	59-67
Y	Claims ; page 2, lower left column, line 4 to page 2, lower right column, line 9 (Family: none)	53-58
Y	JP, 49-56713, A (Kouyou Kagaku K.K.), 1 June, 1974 (01. 06. 74), Claims ; page 2, upper right column, lines 3 to 10 (Family: none)	54
X	JP, 8-259788, A (Chuo Kagaku Co., Ltd.), 8 October, 1996 (08. 10. 96),	63-67
Y	Claims ; page 3, Par. Nos. [0013], [0014] ; page 4, Par. Nos. [0018], [0022] to [0027] (Family: none)	3, 27, 40, 44

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP99/02847

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C08L 67/00 C08K 3/34 C08J 5/18  
 A 41 D 19/00 C05G 3/00 A 01 G 13/00 G 11 B 5/80  
 B 32 B 27/36 B 32 B 3/12

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> C08L 67/00 C08K 3/34 C08J 5/18  
 A 41 D 19/00 C05G 3/00 A 01 G 13/00 G 11 B 5/80  
 B 32 B 27/36 B 32 B 3/12

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国実用新案掲載公報	1996-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー※	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P, 9-31228, A (株式会社トクヤマ) 4. 2月. 1997 (04. 02. 97) 特許請求の範囲、第2頁、段落番号「0008」-「0011」、第4頁、段落番号「0030」(ファミリーなし)	1, 2, 4-9 3
X Y	J P, 6-36442, U (小泉製麻株式会社) 20. 12月. 1994 (20. 12. 94) 実用新案登録請求の範囲(ファミリーなし)	1, 2, 10, 12 3, 4, 11, 13, 14
X Y	J P, 8-242716, A (スズキ株式会社) 24. 9月. 1996 (24. 09. 96) 特許請求の範囲、第2頁、段落番号「0010」、第4頁、段落番号「0029」(ファミリーなし)	1, 2, 10-14 3, 4

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

08. 07. 99

## 国際調査報告の発送日

21.07.99

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

天野 宏樹

印 4 J 9272

電話番号 03-3581-1101 内線 3456

C(続き) .	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 5-279445, A (昭和高分子株式会社) 26. 10月. 1993 (26. 10. 93) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	3, 27, 40, 44
Y	JP, 9-278577, A (衣川 伸一) 28. 10月. 1997 (28. 10. 97) 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	11
X	JP, 9-266729, A (筒中プラスチック工業株式会社) 14. 10月. 1997 (14. 10. 97) 特許請求の範囲, 第2頁, 段落番号「0010」, 第5頁, 段落番号「0046」 (ファミリーなし)	1-5, 13-17
X	JP, 9-267585, A (グンゼ株式会社) 14. 10月. 1997 (14. 10. 97) 特許請求の範囲, 第4頁, 段落番号「0015」 - 「0016」, 第5頁, 段落番号「0027」 & WO, 97/35922, A1&EP, 890614, A1	18-24
X	JP, 7-123876, A (ダイセル化学工業株式会社) 16. 5月. 1995 (16. 05. 95) 特許請求の範囲, 第2頁, 段落番号「0010」 (ファミリーなし)	25, 26, 28-30, 34, 27
Y	JP, 10-100353, A (三菱樹脂株式会社) 21. 4月. 1998 (21. 04. 98) 特許請求の範囲, 第2頁, 段落番号「0012」, 「0014」, 第3頁, 段落番号「0019」 - 「0022」, 「0025」 (ファミリーなし)	25, 27-31, 34, 3, 27, 40, 44
X	JP, 9-98671, A (大日本印刷株式会社) 15. 4月. 1997 (15. 04. 97) 特許請求の範囲, 第3頁, 段落番号「0015」 - 「0016」 (ファミリーなし)	25, 26, 28-30, 34, 27
Y	JP, 9-297910, A (ダイセル化学工業株式会社) 18. 11月. 1997 (18. 11. 97) 特許請求の範囲, 第4頁, 段落番号「0015」 - 「0016」, 第5頁段落番号「0020」 - 「0021」, 「0029」 & EP, 750015, A2 & US, 5786408, A	3, 27, 40, 44
X	JP, 9-194702, A (ダイセル化学工業株式会社) 29. 7月. 1997 (29. 07. 97) 特許請求の範囲, 第2-3頁, 段落番号「0010」 - 「0014」, 「0018」 & EP, 750015, A2&US, 5786408, A	30, 31, 34-47, 32, 33, 35-4, 2, 44
Y	JP, 9-267585, A (グンゼ株式会社) 14. 10月. 1997 (14. 10. 97) 特許請求の範囲, 第4-5頁, 段落番号「0022」, 第5頁, 段落番号「0027」 & WO, 97/35922, A1&EP, 890614, A1	30, 31, 33, 34, 32, 33, 35-42
Y	JP, 59-108059, A (ダイセル化学工業株式会社) 22. 6月. 1984 (22. 06. 84) 特許請求の範囲, 第2頁, 右下欄, 第16行-第3頁, 左上欄, 第15行 (ファミリーなし)	36-42, 44, 48-58
Y	JP, 7-137219, A (川上産業株式会社) 30. 5月. 1995 (30. 05. 95) 特許請求の範囲, 第3頁, 段落番号「0011」 (ファミリーなし)	48-52

C(続き)	関連すると認められる文献	関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 6-49235, A (昭和高分子株式会社) 22. 2月. 1994 (22. 02. 94) 特許請求の範囲, 第3頁, 段落番号「0018」-「0019」, 第4頁, 段落番号「0028」(ファミリーなし)	51
PX	JP, 11-28776, A (信越ポリマー株式会社) 2. 2月. 1999 (02. 02. 99) 特許請求の範囲, 第3頁, 段落番号「0009」-「0011」(ファミリーなし)	25, 26, 28-31, 34
PY	JP, 7-206565, A (チッソ株式会社) 8. 8月. 1995 (08. 08. 95) 特許請求の範囲, 第4頁, 段落番号「0011」-「0013」(ファミリーなし)	27, 33, 48-52
X	JP, 7-33576, A (旭化成工業株式会社) 3. 2月. 1995 (03. 02. 95) 特許請求の範囲&WO, 95/03260, A1&CA, 2135788, A&AU, 9471954, A&EP, 661250, A1&NZ, 268670, A&US, 5645624, A	59-67
X	JP, 3-145492, A (旭化成工業株式会社) 21. 6月. 1991 (21. 06. 91) 特許請求の範囲, 第2頁, 左下欄, 第4行-第2頁, 右下欄, 第9行(ファミリーなし)	53-58
Y	JP, 49-56713, A (興洋化学株式会社) 1. 6月. 1974 (01. 06. 74) 特許請求の範囲, 第2頁, 右上欄, 第3-10行(ファミリーなし)	54
X	JP, 8-259788, A (中央化学株式会社) 8. 10月. 1996 (08. 10. 96) 特許請求の範囲, 第3頁, 段落番号「0013」-「0014」, 第4頁, 段落番号「0018」, 「0022」-「0027」(ファミリーなし)	63-67, 3, 27, 40-44